

**Elektromagnetische Erzeugung von Druckwellen
zur Messung von Relaxationsvorgängen im
Mikrosekundenbereich**

von
Karlheinz Pauli
aus
Nürnberg

1972 № 38 4



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548612_0029

Elektromagnetische Erzeugung von Druckwellen zur Messung von Relaxationsvorgängen im Mikrosekundenbereich

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Karlheinz Pauli

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 8. 6. 1972

Dekan: Prof. Dr. K. Jacobs
Erstberichterstatter: Doz. Dr. H. Hoffmann
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1967 bis März 1972 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dozent Dr. H. Hoffmann im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen - Nürnberg durchgeführt. Ihm möchte ich an dieser Stelle für die Themenstellung und viele Ratschläge danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke für sein stets förderndes Interesse, und dafür, daß er mir die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

Herrn Dr. U. Nickel und Herrn Dr. F. Dickert danke ich für die Unterstützung bei Problemen, die sich im Verlauf der Arbeit ergeben haben.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Problemstellung	5
II. Relaxationsverfahren und Drucksprungmethode	8
1. Allgemeines	8
2. Zusammenhang zwischen der Systemantwortfunktion und den Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen	10
3. Lösung der Relaxationsgleichung	12
4. Der Druck als Störparameter	14
III. Erzeugung schneller Druckänderung mit Hilfe elektrischer Energie	21
1. Anregung von stehenden Wellen mittels Funkenentladungen	21
2. Elektromagnetische Erzeugung von Druckwellen	25
IV. Beschreibung der Apparatur	29
1. Druckwellenapparatur	29
2. Elektronischer Teil der Apparatur	35
V. Untersuchung der Apparaturdaten	44
1. Allgemeines	44
2. Messung des Entladestromes	45
3. Messung des Druckverlaufes	46
VI. Die Bestimmung von Relaxationszeiten	50
1. Einfluß einer endlichen Anstiegszeit der Störfunktion	50
2. Auswertung der Oszillogramme	52
3. Bestimmung der Relaxationszeit bei unbekannter Maximalamplitude	54
4. Bestimmung der Relaxationszeit mit Hilfe einer Analogrechenschaltung	55
VII. Messungen und Ergebnisse	62
1. Allgemeines	62
2. Relaxationsverhalten der Kobaltsalze substituierter Malonsäuren	62
VIII. Zusammenfassung	76

I. Einleitung und Problemstellung

Seit einigen Jahren wird mit Hilfe verschiedener Relaxationsverfahren¹ die Kinetik schneller Reaktionen in Lösungen untersucht. Besonders einfach im Aufbau und in der Bedienung ist die Drucksprungmethode², die sich durch große Empfindlichkeit und hohe Zuverlässigkeit auszeichnet: Durch das Platzen einer unter Druck stehenden Membran wird ein sprunghafter Druckabfall erzeugt, der eine Störung der Gleichgewichtslage des zu untersuchenden Systems bewirkt. Anschließend wird der zeitliche Verlauf der Einstellung des neuen Gleichgewichts, z.B. durch Messung der Leitfähigkeit, beobachtet. Die Grenze des zeitlichen Auflösungsvermögens dieser Methode liegt bei ca. $6 \cdot 10^{-5}$ sec.

Am hiesigen Institut wurde unter anderem mit dieser Methode der Mechanismus der Chelatbildung am Beispiel der Nickelsalze aliphatischer Dicarbonsäuren untersucht³. Da mit der Drucksprungapparatur nur relativ langsame Reaktionen gemessen werden können, war es bisher nicht möglich, andere Kationen wie z.B. Kobalt zu untersuchen.

Die zeitliche Auflösung der Drucksprungmethode wird sowohl durch die Geschwindigkeit der Druckänderung, als auch durch die Geschwindigkeit, mit der die Systemantwortfunktion registriert werden kann, bestimmt. Zur Aus-

dehnung des Messbereiches nach kürzeren Zeiten müssen daher zwei Probleme gelöst werden:

- a) Erzeugung von schnelleren Druckänderungen und
- b) Entwicklung einer Nachweismethode von genügend grosser Bandbreite.

Zu a) Durch Anwendung von Stoßwellen lassen sich Drucksprünge mit einer Anstiegszeit von weniger als 10^{-8} sec erzeugen. Zur Messung von Relaxationszeiten im Mikrosekundenbereich kann man die notwendigen kurzen Anstiegszeiten durch Aufsteilen einer durch Platzen einer Membran erzeugten Stoßwelle erreichen^{4,5}. Wegen des zur Aufsteilung benötigten Laufweges sind solche Stoßrohre verhältnismäßig groß und unhandlich in der Handhabung. Periodische Stoßwellen in Flüssigkeiten lassen sich durch Übertragung elektrischer Energie auf die Flüssigkeit erreichen. Als besonders geeignet hierfür erwies sich ein elektromagnetisches Verfahren zur Erzeugung von Druckstößen in Flüssigkeiten⁶, das einer neuen Drucksprungmethode zugrunde gelegt wurde⁷.

Zu b) Der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderung des zu untersuchenden Systems kann sowohl mit photometrischen Methoden, als auch durch Messung der Leitfähigkeit verfolgt werden. Leitfähigkeitsmessungen haben gegenüber photometrischen Methoden den

Vorteil grösserer Empfindlichkeit, und man kann den Konzentrationsverlauf direkt verfolgen. Da zunächst nur Lösungen mit guter Leitfähigkeit untersucht werden sollten, wurde eine Leitfähigkeitsmessanordnung mit einer Bandbreite von ca. 5 MHz entwickelt.

II. Relaxationsverfahren und Drucksprungmethode

1. Allgemeines

Kinetik und Mechanismus schneller Reaktionen in Lösungen lassen sich mit Hilfe von Relaxationsmethoden direkt untersuchen. Nach einer schnellen Änderung der Gleichgewichtslage des zu untersuchenden Systems durch Änderung eines äußeren Parameters (Druck, Temperatur) wird der zeitliche Verlauf der Konzentrationsänderung mit Hilfe photometrischer oder konduktometrischer Methoden beobachtet. Messungen in Gleichgewichtsnähe bieten den Vorteil, daß man die untersuchten Systeme mit genügend guter Näherung als linear annehmen kann. Lineare Systeme können durch lineare Gleichungen mit konstanten Koeffizienten beschrieben werden und es gilt das Superpositionsprinzip, d.h. es besteht Proportionalität zwischen Ursachen und Wirkungen; insbesondere ist die Reaktion eines Systems auf die Summe verschiedener Eingangsgrößen gleich der Summe der Reaktionen auf jede einzeln zugeführte Eingangsgröße.

Praktisch bedeutet dies, daß man mit verschiedenen Störfunktionen gleichwertige Informationen über das Zeitverhalten der zu untersuchenden Systeme erhält.

Zur Untersuchung von chemischen Relaxationsvorgängen werden vor allem zwei Methoden der Störung des Gleichgewichtszustandes angewandt:

- a) Die Frequenzgangmethode: Man verwendet als Störfunktion ein periodisches Sinussignal, dessen Frequenz über den gesamten interessierenden Zeitbereich variiert wird. Die Antwortfunktion ist wieder sinusförmig und von gleicher Frequenz wie die Störfunktion; das Amplitudenverhältnis von Antwort- und Störfunktion sowie die Phasendifferenz zwischen beiden Funktionen enthalten die Information über das Zeitverhalten des untersuchten Systems.

Die Frequenzgangmethode ist die Grundlage der verschiedenen Ultraschallabsorptionsverfahren^{8,9}, die zur Untersuchung schneller Reaktionen entwickelt wurden.

- b) Einmalige Störung des Systems durch eine Sprungfunktion: Man verwendet als Störfunktion die sprungartige Änderung eines die Gleichgewichtslage des Systems bestimmenden Parameters. Durch eine einmalige Messung der zur Sprungfunktion gehörigen Systemantwortfunktion, der "Übergangsfunktion", erhält man die Information über das Zeitverhalten des Systems.

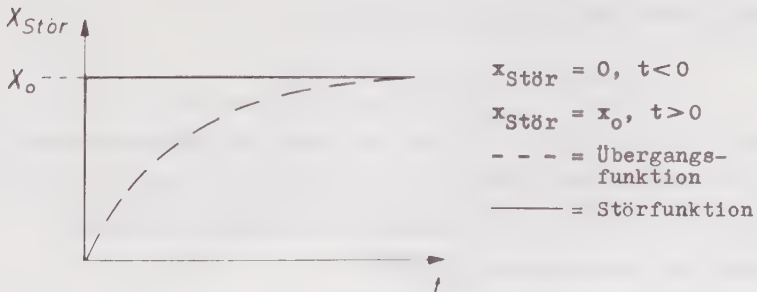


Abb. 1: Störung des Gleichgewichts durch eine Sprungfunktion

2. Zusammenhang zwischen der Systemantwortfunktion und den Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen

Nach einer geringen Störung des Gleichgewichts strebt ein System, in dem nur eine Reaktion und die zugehörige Rückreaktion auftritt, dem neuen Gleichgewicht mit einer Geschwindigkeit zu, die der Abweichung vom neu einzustellenden Gleichgewichtswert der Konzentrationen proportional ist. Ist c_i^0 ein zeitunabhängiger Bezugswert, so kann man den Stand der Reaktion durch die Abweichung x_i von diesem Bezugswert beschreiben. Bezeichnet man die tatsächliche Konzentration mit c_i und die zu den äußeren Parametern gehörige Gleichgewichtskonzentration mit $\bar{c}_i$, so ist

$$\begin{aligned}x_i &= c_i - c_i^0 \\ \bar{x}_i &= \bar{c}_i - c_i^0.\end{aligned}$$

Die zeitliche Änderung von x wird für $\bar{x}_i - x_i \ll c_i$ durch die Differentialgleichung

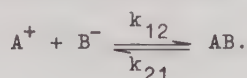
$$dx_i/dt = -\frac{1}{\tau} (x_i - \bar{x}_i)$$

beschrieben. Daraus erhält man

$$\tau dx_i/dt + x_i = \bar{x}_i = f(t), \quad (1)$$

wobei die Störfunktion $\bar{x}$ eine beliebige Zeitfunktion sein kann¹⁰. Die Zeitkonstante τ ist eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten und der Konzentration der Reaktanden des untersuchten Systems.

Als Beispiel betrachten wir das Gleichgewicht



Aus den Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeiten

$$- (dc_{AB}/dt)_{\text{Zerf.}} = k_{21}c_{AB}$$

$$(dc_{AB}/dt)_{\text{Bild.}} = k_{12}c_Ac_B$$

erhält man die vollständige Geschwindigkeitsgleichung

$$- dc_A/dt = - dc_B/dt = dc_{AB}/dt = k_{12}c_Ac_B - k_{21}c_{AB}. \quad (2)$$

Mit den Definitionen der x_i und $\bar{x}_i$ erhält man

$$c_i = x_i + \bar{c}_i - \bar{x}_i,$$

$$x_A = x_B = -x_{AB},$$

$$\bar{x}_A = \bar{x}_B = \bar{x}_{AB}.$$

Durch Einsetzen in Gleichung (2) erhalten wir für kleine Differenzen von $(\bar{x}_i - x_i)$:

$$\begin{aligned} dc_A/dt = dx_A/dt = k_{21}\bar{c}_{AB} + k_{21}(\bar{x}_A - x_A) - k_{12}\bar{c}_A\bar{c}_B \\ + k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B)(\bar{x}_A - \bar{x}_B), \end{aligned} \quad (3)$$

und mit der Gleichgewichtsbedingung $k_{21}\bar{c}_{AB} = k_{12}\bar{c}_A\bar{c}_B$ gilt dann:

$$dx_A/dt + \left[k_{21} + k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) \right] x_A = \left[k_{21} + k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) \right] \bar{x}_A. \quad (4)$$

Dies entspricht der Gleichung (1) mit

$$\tau = \left[k_{21} + k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) \right]^{-1} \quad (5)$$

3. Lösungen der Relaxationsgleichung

Hat die Störfunktion $\bar{x}$ die Form einer Sprungfunktion, werden die Lösungen der Gleichung (1) besonders einfach¹¹.

a) Idealer Rechtecksprung

Mit den Anfangsbedingungen $\bar{x}$ und $x = 0$ für $t < 0$,

$\bar{x} = x_\infty$ für $t \geq 0$ erhält man die Lösung

$$x = x_\infty (1 - e^{-t/\tau}). \quad (6)$$

Die Übergangsfunktion ist also eine Exponentialfunktion, aus der sich die Relaxationszeit τ leicht bestimmen läßt.

b) Rechtecksprung mit endlicher Steilheit

Eine ideale Sprungfunktion ist praktisch nicht realisierbar. Weitgehend annähern läßt sich eine Störfunktion, die im Bereich $0 < t < t_1$ mit konstanter Geschwindigkeit ansteigt und dann konstant bleibt.

Mit $\bar{x} = 0$ für $t < 0$, $x(t=0) = 0$

$$\bar{x} = x_\infty t/t_1 \quad 0 < t < t_1$$

$$\bar{x} = x_\infty \quad t_1 < t$$

erhält man die Lösungen:

$$\begin{aligned} x &= \left[1 - \frac{e^{t/\tau} - 1}{t/\tau} e^{-t/\tau} \right] (t/t_1) x_{\infty} & 0 \leq t \leq t_1 \\ x &= \left[1 - \frac{e^{t_1/\tau} - 1}{t_1/\tau} e^{-t/\tau} \right] x_{\infty} & t_1 \leq t \end{aligned} \quad (7)$$

c) Rechtecksprung mit exponentiellem Anstieg

$$\bar{x} = x_{\infty} (1 - e^{-t/\tau_s}), \quad x(t=0) = 0.$$

Es ist

$$x = \left[1 + \frac{\tau_s}{\tau - \tau_s} e^{-t/\tau_s} - \frac{\tau}{\tau - \tau_s} e^{-t/\tau} \right] x_{\infty}. \quad (8)$$

Mit Hilfe der Lösung a) kann man die Übergangsfunktion im Falle rechteckiger Impulse direkt beschreiben. Wird die Impulsdauer θ vergleichbar mit der Relaxationzeit τ , so erreicht x nicht mehr seinen Gleichgewichtswert, $x_{\max}$ geht dann mit kleiner werdender Impulsdauer gegen Null.

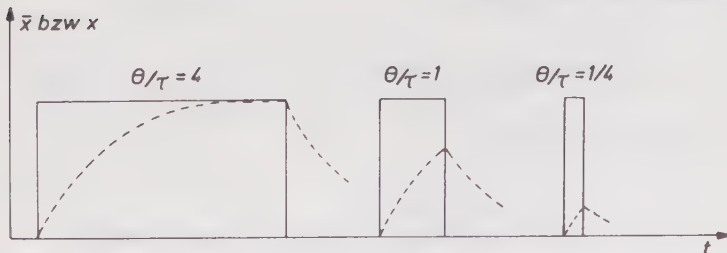
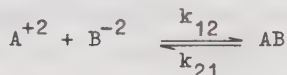


Abb. 2: Verhalten der Lösung bei rechteckigen Impulsen

4. Der Druck als Störparameter

Wegen der relativ großen Volumenänderungen, die mit der Bildung von Ionen verbunden sind, sind elektrolytische Dissoziationsgleichgewichte in wässriger Lösung druckabhängig. Man kann daher den Druck als Störparameter verwenden: Durch eine sprungartige Druckänderung (z.B. durch das Platzen einer unter Druck stehenden Membran) wird die Gleichgewichtslage des zu untersuchenden Systems gestört. Der zeitliche Verlauf der Systemantwortfunktion kann bei Elektrolytlösungen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt werden.

Es soll nun die Druckabhängigkeit des Gleichgewichts für einen schwachen Elektrolyten an Hand der Reaktion



untersucht werden. Nach Einführung des Dissoziationsgrades α kann man schreiben:

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta p} = \frac{d}{d \ln K_c} \cdot \frac{d \ln K_c}{dp} \quad (9)$$

Mit dem Verdünnungsgesetz

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$$

erhält man

$$\frac{d}{d \ln K_c} = \frac{\alpha(1 - \alpha)}{2 - \alpha} \quad (10)$$

Setzt man $\text{dln}K_c = \frac{d \Delta G^0}{RT}$ und $V = \frac{d \Delta G^0}{dp}$, so erhält man

$$\frac{d \ln K_c}{dp} = \frac{\Delta V}{RT} \quad (11)$$

Aus den Gleichungen (9), (10) und (11) folgt dann

$$\frac{\Delta \alpha}{\Delta p} = \frac{(1 - \alpha)}{2 - \alpha} \cdot \frac{\Delta V}{RT} \quad (12)$$

Bei einer Druckänderung Δp beträgt die relative Widerstandsänderung

$$\left| \frac{\Delta R}{R \Delta p} \right| = \frac{\Delta \alpha}{\alpha \Delta p} = \frac{1 - \alpha}{2 - \alpha} \cdot \frac{\Delta V}{RT} \quad (13)$$

Die Gleichung (13) beschreibt den chemischen Anteil der Leitfähigkeitsänderung. Abschätzung des chemischen Effektes für $\Delta V = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\alpha \ll 1$ und $\Delta p = 30 \text{ at}$ bei 20°C .

$$\left| \frac{\Delta R}{R} \right| = \frac{\Delta V}{2RT} \Delta p = \frac{10^{-5}}{2 \cdot 8,31 \cdot 293} 29,5 \cdot 10^5 \approx 6 \cdot 10^{-3} \quad (14)$$

(R in Wattsec Mol⁻¹ Grad⁻¹, p in N·m⁻²)

Da der Drucksprung adiabatisch erfolgt, hat er auch eine Temperaturänderung zur Folge, die gegeben ist durch

$$\left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_s = \frac{T}{mc_p} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p = \frac{T \alpha}{c_p \rho} \quad (15)$$

wobei c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, ρ die Dichte und α den Wärmeausdehnungskoeffizienten

bedeuten. In Tabelle 1 sind für einige Flüssigkeiten ΔT -Werte für $p = 30$ at angegeben..

Zur Berücksichtigung des Temperatureffektes tritt in Gleichung (13) an Stelle von ΔV^0 der Ausdruck $(\Delta V^0 - \Delta H^0 \frac{\alpha}{\rho c_p})$. Die daraus berechneten Widerstandsänderungen sind in Tab. 1 für einige Flüssigkeiten für verschiedene ΔH^0 -Werte angegeben.

Die Leitfähigkeit einer Lösung ändert sich jedoch nicht nur durch Änderung der chemischen Zusammensetzung, sondern auch durch Änderung der Volumenkonzentration und der Ionenbeweglichkeit, die ebenfalls druckabhängig sind. Diese Leitfähigkeitsänderungen folgen der Druckänderung unmittelbar, so daß die Beobachtung der Relaxationsvorgänge durch sie nicht gestört wird.

Die Druckabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit u hängt mit der Druckabhängigkeit der Viskosität η zusammen, da die Ionenbeweglichkeit der Zähigkeit umgekehrt proportional ist. Näherungsweise gilt auch für Ionenlösungen die Beziehung

$$u = \frac{1}{6 \pi \eta r} . \quad (16)$$

Für beliebige Flüssigkeiten gilt¹²

$$\eta = A \cdot e^{W/kT} . \quad (17)$$

Zur Berücksichtigung der Druckabhängigkeit schreibt man den Koeffizienten A in der Form

$$A = A_0 e^{p/p_0} \quad (18)$$

mit $A_0 = \frac{kT}{\pi r} \frac{\tau}{\delta} e^{-\rho} e^{W/kT}$ und $p_0 = \frac{\alpha T}{\kappa \rho}$.

$\frac{\delta}{\tau}$ ist die Diffusionsgeschwindigkeit, ρ berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Energie infolge Wärmeausdehnung nach $W = W_0 - \rho kT$. Um die theoretischen Werte für A mit den experimentellen in Einklang zu bringen, ist $\rho = 5$ zu setzen. α ist der Wärmeausdehnungskoeffizient, κ die Kompressibilität. Nach Gleichung (18) wächst die Zähigkeit exponentiell mit wachsendem Druck. p_0 gibt den Druck an, bei dem sich die Zähigkeit um das $e = 2,7$ -fache vergrößert hat.

Bei Untersuchungen an verschiedenen organischen Flüssigkeiten¹³ wurde ebenfalls eine exponentielle Druckabhängigkeit der Zähigkeit gefunden, jedoch sind die experimentell gefundenen Werte für p_0 größer als die aus α und κ berechneten Werte. Für die Berechnung der folgenden Zahlenwerte (Tab. 2) wurden daher die experimentell bestimmten p_0 Werte zugrunde gelegt. Die Änderung der Ionenbeweglichkeit $\Delta u/u = - \Delta \eta / \eta$ bei einem Druckanstieg von 30 at für verschiedene organische Flüssigkeiten ist in Tab. 2 angegeben.

Die durch Gleichung (18) beschriebene Druckabhängigkeit der Zähigkeit gilt jedoch nicht für Wasser. Die Zähigkeit des Wassers nimmt für Temperaturen unter 30°C zunächst mit wachsendem Druck ab, erreicht dann bei ca. 1000 at ein Minimum und steigt dann bei weiterer Druck-

Tabelle 1: $\Delta R/R$ für verschiedene ΔH° -Werte bei einem Druckanstieg von 30 at und 20°C mit $\Delta V^\circ = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$.

	ΔH° in kcal					ΔT
	0,1	0,3	1,0	3	10	
Aceton	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$-2,7 \cdot 10^{-2}$	$-2,1 \cdot 10^{-2}$	$-8,0 \cdot 10^{-2}$	0,7°C
Benzol	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$-0,7 \cdot 10^{-3}$	$-1,0 \cdot 10^{-2}$	$-4,8 \cdot 10^{-2}$	0,6°C
Methanol	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$-5,1 \cdot 10^{-3}$	$-2,7 \cdot 10^{-2}$	$-10,5 \cdot 10^{-2}$	0,5°C
Äthanol	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$-1,5 \cdot 10^{-3}$	$-1,7 \cdot 10^{-2}$	$-7,0 \cdot 10^{-2}$	0,5°C
Nitrobenzol	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$-0,6 \cdot 10^{-2}$	$-1,6 \cdot 10^{-2}$	0,4°C
Wasser	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$-4,2 \cdot 10^{-2}$	0,05°C

Tabelle 2: Leitfähigkeitsänderungen infolge Änderung der Ionenbeweglichkeit und des Lösungsvolumens bei einem Druckanstieg von 30 at.

	$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta u}{u} = - \frac{\Delta \eta}{\eta}$			$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = - \frac{\Delta V}{V}$
	Anteil der Druckabhängigkeit	Anteil der Temperaturabhängigkeit	Gesamtänderung	
Aceton	$- 1,9 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$- 1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Benzol	$- 2,4 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$- 1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Methanol	$- 1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$- 0,5 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
Äthanol	$- 1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$- 0,7 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
Nitrobenzol	$- 1,9 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$	$- 1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

erhöhung wieder an. Erst bei Temperaturen über 30°C steigt auch die Zähigkeit des Wassers wie bei den anderen Flüssigkeiten mit dem Druck an.

Nach Messungen von Bridgeman¹³ beträgt bei einem Druckanstieg von 30 at bei 10°C die Viskositätsänderung $\frac{\Delta \eta}{\eta} = -1,8 \cdot 10^{-3}$ und bei 30°C ist $\frac{\Delta \eta}{\eta} = 2,7 \cdot 10^{-3}$, dies entspricht einer Beweglichkeitsänderung von $\frac{\Delta u}{u} = 1,8 \cdot 10^{-3}$, bzw. von $\frac{\Delta u}{u} = 2,7 \cdot 10^{-3}$.

Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit führt die als Folge des Drucksprunges auftretende Temperaturänderung zu einer Leitfähigkeitsänderung, die der durch den Druck verursachten Änderung entgegengerichtet ist. Zur Berechnung der durch den Temperatureffekt verursachten Änderung der Ionenbeweglichkeit $\frac{\Delta u}{u} = -\frac{\Delta \eta}{\eta}$ wurde die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit auf Grund experimentell ermittelter Werte¹⁴ bestimmt, die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt.

Die durch Änderung des Lösungsvolumens ΔV verursachte Leitfähigkeitsänderung $\Delta \sigma$ ist durch die Kompressibilität des Lösungsmittels bestimmt:

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = -\frac{\Delta V}{V} = -\kappa \Delta p.$$

Für Wasser erhält man mit $\kappa = 5 \cdot 10^{-5} \text{ at}^{-1}$ bei einem Druckanstieg von 30 at

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = 1,5 \cdot 10^{-3}.$$

$\frac{\Delta \sigma}{\sigma}$ bei einem Druckanstieg von 30 at ist für verschiedene Flüssigkeiten in Tab. 2 angegeben.

III. Erzeugung schneller Druckänderungen mit Hilfe elektrischer Energie

1. Anregung von stehenden Wellen mittels Funkenentladungen

Eine sehr einfache Methode zur Erzeugung schneller Druckänderungen ist die Entladung eines Kondensators über eine Funkenstrecke. Das dabei entstehende Druckprofil ist jedoch als Störfunktion wenig geeignet, da der Druck zwar schnell ansteigt, aber dann nicht konstant bleibt, so daß eine Auswertung der Antwortfunktion nicht möglich ist.

Man kann jedoch durch einen Druckstoß, der selbst nicht rechteckförmig zu sein braucht, in einer Flüssigkeitssäule stehende Wellen anregen, deren Druckverlauf bei geeigneter experimenteller Anordnung rechteckförmig ist, wie erfolgreiche Versuche mit einem durch Knallgasexplosionen angeregten Druckwellenrohr gezeigt haben¹⁵.

Wird ein System durch einen Kraftstoß $\tilde{K}(t)$ zu erzwungenen Schwingungen angeregt, dann verlaufen nach dem Aufhören der Kraftwirkung die Schwingungen des Systems wie die Eigenschwingungen des Systems, wenn die Dauer der Kraftfunktion $\tilde{K}(t)$ klein gegenüber der Periode der anzuregenden Eigenschwingungen ist^{16,17}.

Da ein durch Funkenentladungen angeregtes Druckwellenrohr sehr einfach im Aufbau und in der Bedienung ist,

wurde die in ¹⁵ verwendete Explosionszelle durch eine Luftfunkenstrecke ersetzt, so daß sich die in Abb. 3 gezeigte Anordnung ergab:

Ein senkrecht aufgestelltes Stahlrohr wurde am unteren Ende durch eine dicke Stahlscheibe abgeschlossen, in die koaxial eine Elektrode isoliert eingebaut war. Den oberen Abschluß bildete ein Deckel aus Kunststoff, in dem eine Luftfunkenstrecke angebracht war. Da bei der gezeigten Anordnung die Ströme in der Zuleitung und in der Funkenstrecke entgegen gerichtet fließen, wird das Plasma zusätzlich in der gewünschten Ausbreitungsrichtung beschleunigt. Da die im Rohr stehende Flüssigkeitssäule nur am unterem Ende schallhart begrenzt wird, während die obere Grenze durch die Grenzschicht Flüssigkeit - Luft gebildet wird, können in der Flüssigkeitssäule als Eigenschwingungen nur die ungeradzahigen Vielfachen der Grundschiwingung angeregt werden. Da sich eine Rechteckfunktion durch Überlagerung von Sinusfunktionen mit ungeradzahligem Frequenzverhältnis darstellen läßt, ist bei geeignetem Amplitudenverhältnis der angeregten Eigenschwingungen ein rechteckförmiger Druckverlauf möglich: Wenn der anregende Druckstoß genügend kurz ist, werden zunächst hohe Frequenzen im Überschuß angeregt. Da der Absorptionskoeffizient des Schalls proportional dem Quadrat der Schallfrequenz ist¹⁸, werden hohe Frequenzen jedoch schneller gedämpft, so daß sich nach einigen Schwingungen ein rechteckförmiger Druckverlauf ergibt, der dann in die sinusförmige Grundschiwin-

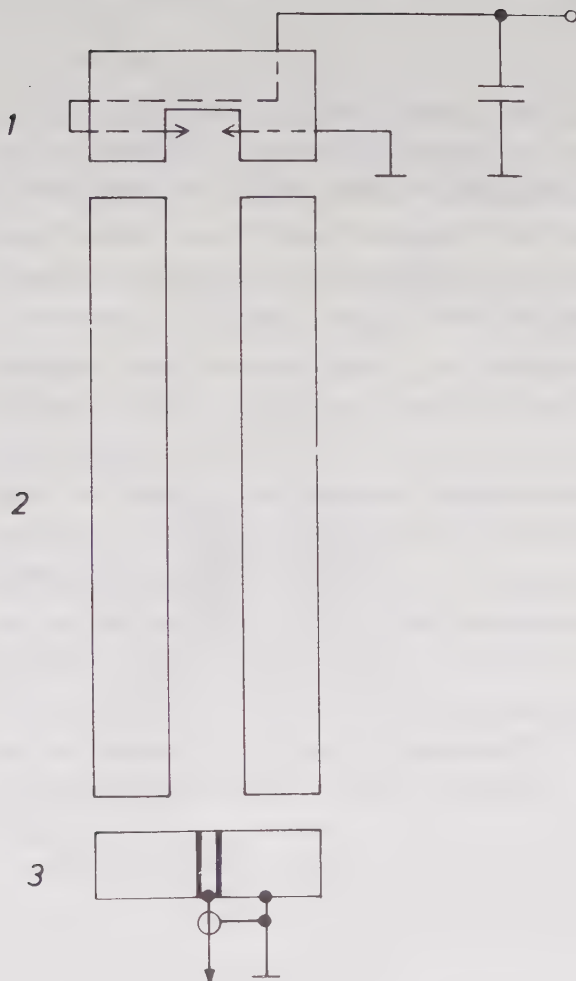


Abb. 3: Apparatur zur Erzeugung stehender Wellen
mittels Funkenentladungen

- 1 Funkenstrecke
- 2 Stahlrohr (17 mm Innendurchmesser, 50 mm
Außendurchmesser, 600 mm Länge)
- 3 Meßzelle

gung übergeht.

Das Rohr wurde mit einer Lösung von Lithiumperchlorat in Methanol gefüllt, der Druckverlauf wurde durch die Messung der Leitfähigkeitsänderung der Lösung verfolgt. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Rohr nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllt war, da einerseits die anregende Stoßwelle sich im freien Gasraum zusätzlich aufsteilen kann und andererseits in einer kurzen Flüssigkeitssäule hohe Eigenfrequenzen besser angeregt werden können. Mit dieser Anordnung wurde ein annähernd rechteckförmiges Druckprofil mit einer Anstiegszeit von einigen Mikrosekunden und einer Plateaulänge von einigen hundert Mikrosekunden erreicht. Wegen der geringen Spannungsfestigkeit der vorhandenen Kondensatoren mußte die Entladespannung auf 7 kV beschränkt werden, so daß wegen der zu geringen elektrischen Energie nur sehr kleine Druckamplituden erreicht wurden. Die Amplitude der angeregten stehenden Welle hängt vom Druck und dem Volumen des angeregten Gases ab. Da eine Temperaturänderung von 300°K auf 3000°K nur eine Änderung des Gasdruckes von ca. 10 at bewirkt, können mit dieser Methode auch bei optimaler Dimensionierung des Entladungskreises keine großen Druckamplituden erreicht werden. Aus diesen Gründen wurde für die kinetischen Messungen das im Folgenden beschriebene Verfahren verwendet, das die Möglichkeit bietet, die Länge der Druckimpulse besser an die zu messenden Relaxationszeiten anzupassen, und da-

durch die zur Verfügung stehende elektrische Energie besser auszunützen.

2. Elektromagnetische Erzeugung von Druckwellen

Auf den Kraftwirkungen, die zwischen stromdurchflossenen Leitern auftreten, beruht eine von W. Eisenmenger entwickelte Methode zur Erzeugung von Druckwellen⁶. Der Aufbau der Anordnung ist in Abb. 4 dargestellt: Am Ende ei-

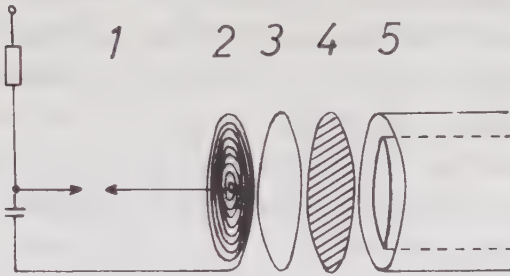


Abb. 4 : Prinzip des Verfahrens

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1 = Funkenstrecke | 2 = Flachspule |
| 3 = Isolierfolie | 4 = Kupfermembran |
| 5 = Stahlrohr | |

nes mit Wasser gefüllten Rohres ist eine Kupfermembran eingespannt. Vor dieser Membran befindet sich im geringen Abstand eine spiralförmig gewickelte Flachspule aus Kupferdraht. Über diese Flachspule wird ein Kondensator entladen, wobei eine Luftfunkenstrecke als Schalter dient. Während der Dauer der Entladung wird in der Kupfermembran ein Wirbelstrom induziert, der dem in der Flachspule flies-

senden Strom entgegengerichtet ist, und zwischen Kupfermembran und Flachspule wirkt eine abstoßende Kraft, die in der Flüssigkeit einen Druckstoß erzeugt. Es wird ein reiner Überdruckimpuls abgestrahlt, da der Druck an der Membran proportional dem Quadrat der Entladestromstärke ist.

Eine ausführliche theoretische Darstellung der Schallquelle findet man in ⁶. Daher seien an dieser Stelle nur die wichtigsten Zusammenhänge und Ergebnisse zusammengefaßt. Man kann das System Flachspule-Membran als Transformator mit kurzgeschlossener Sekundärseite betrachten; die an der Primärseite auftretende Induktivität ist dann im Idealfall gleich der Streuinduktivität L_s . Der Abstand zwischen Spule und Membran sei klein gegen den Spulendurchmesser, der ohmsche Widerstand wird vernachlässigt. Wegen der engen Transformatorkopplung werden die Flächenstromdichten in Spule und Membran als gleich groß angenommen, d.h. die Membran kann durch eine mit der Primärspule übereinstimmende Sekundärspule ersetzt werden, die vom gleichen Strom gegensinnig durchflossen wird. Unter diesen Voraussetzungen beträgt der Druck an der Membran

$$p = \mu_0 \frac{n^2}{r^2} \frac{I^2}{2}, \quad (19)$$

wobei mit n die Windungszahl und mit r der Radius der Flachspule bezeichnet wird.

Die Gleichung (19) gilt nicht in der Spulenmitte, der

Druck nimmt dort den Wert Null an. Nach Messungen von Eisenmenger ist Gleichung (19) jedoch schon bei kleinen Entfernungen ($r = 3$ cm) vom Mittelpunkt recht gut erfüllt. In (6)⁶ wird eine Abschätzung der unteren Grenzfrequenz der Schallquelle gegeben. Es wird angenommen, daß die Strominduktivität L_s klein gegenüber der Leerlaufinduktivität L_0 ist, dies wird ausgedrückt durch die Bedingung

$$\frac{L_s}{z} \leq \frac{1}{10} L_0 . \quad (20)$$

Setzt man $L_s = \mu_0 n^2 a \pi$ und $L_0 \approx \mu_0 0,558 n^2 r$, so folgt

$$a \leq 0,036 r . \quad (21)$$

Für $r = 2,5$ cm soll also der Abstand a zwischen Flachspule und Membran kleiner als 0,9 mm sein. Diese Forderung kann leicht erfüllt werden. Der Strom I in der Membran ist dann maximal, wenn

$$R_2 \leq \omega L_0 \quad (22)$$

ist, wobei R_2 den Widerstand der Membran bedeutet

$$R_2 = \frac{\pi n^2}{d \sigma} . \quad (23)$$

Mit der Windungszahl $n = 54$, der Membrandicke $d = 0,01$ cm und der Leitfähigkeit von Kupfer $\sigma_{Cu} = 62,2 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ergibt sich z.B. $R_2 = 1,5 \Omega$

Man erhält dann aus (20) und (22) als untere Grenzfrequenz

$$\nu_{Gr} \geq \left| 1,14 \cdot 10^2 \frac{1}{d \cdot t} \right| \text{ Hz} . \quad (24)$$

Mit der Membrandicke $d = 0,02$ cm und $r = 2,5$ cm ergibt sich z.B. eine untere Grenzfrequenz von 2,2 kHz.

Bei der unteren Grenzfrequenz ist der auf die Membran wirksame Druck um den Faktor 0,6 geringer als der durch Gleichung (19) berechnete Wert.

Die maximale mittlere Impulsdauer ist

$$\tau \leq 2,26 \cdot 10^{-3} d \cdot r \cdot \text{sek} \quad d, r \text{ in cm}$$

mit $\tau = 1/4 v$ mittlere Impulsdauer.

Mit einer Membrandicke $d = 0,02$ cm und einem Spulenradius $r = 2,5$ cm ergibt sich eine maximale Impulsdauer von 113 μ sec.

Für die Auswertung von Relaxationsvorgängen ist es zweckmäßig, wenn die Störfunktion die Form einer Sprungfunktion hat. Eine einmalige Druckänderung von einem Anfangswert p_0 auf einen konstanten Endwert p ist mit der beschriebenen Anordnung wegen der endlichen maximalen Impulsdauer zwar nicht möglich, man kann jedoch wegen des in Gleichung (19) angegebenen Zusammenhanges zwischen Strom und Membrandruck rechteckförmige Druckimpulse erzeugen, wenn der in der Flachspule fließende Stromimpuls rechteckförmig ist. Da die Größenordnung der zur Erzeugung einer genügend großen Druckamplitude notwendigen Stromstärke ca. 10^3 A beträgt, wurde zur Impulsformung eine Kondensator-Drosselkette verwendet, die bei geeigneter Dimensionierung einen rechteckförmigen Impuls mit genügend kurzer Anstiegszeit liefert.

IV. Beschreibung der Apparatur

1. Druckwellenapparatur

Abbildung 5 zeigt den prinzipiellen Aufbau der gesamten Apparatur. Das Druckrohr wurde senkrecht gestellt, weil bei dieser Anordnung die am oberen Ende angebrachte Meßzelle sehr leicht mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt werden kann. Das ca. 500 mm lange Rohr wurde aus schallhartem* Material (V2A-Stahl) gefertigt, der Innendurchmesser beträgt 55 mm bei einer Wandstärke von 25 mm. Die aus 0,2 mm dicker Kupferfolie geschnittene Membran (7) ist am unteren Ende des Rohres mit einem Haltering befestigt. Die Flachspule (Windungszahl $n = 54$, Radius $r = 25$ mm) wurde direkt auf einen mit Klebstoff (Pattex, Uhu-Plus) bestrichenen Träger gewickelt, der in einen Plexiglasflasch eingesetzt werden kann; dadurch sind die Spulen leicht auswechselbar. Zur Vermeidung von Funkenüberschlägen befindet sich zwischen der Flachspule und der Kupfermembran eine 0,2 mm dicke Isolierfolie aus Polyäthylen.

Die als Schalter notwendige Funkenstrecke (Abb. 7) be-

* "Schallhart" bedeutet hier, daß der Wellenwiderstand des Rohrmaterials $z = \rho c$ (ρ = Dichte, c = Schallgeschwindigkeit) groß gegen den Wellenwiderstand des Wassers sein soll. Es ist z.B. für Luft $z = 430 \text{ N} \cdot \text{sec}/\text{m}^3$, für Wasser $z = 1,45 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{sec}/\text{m}^3$ und für Stahl $z = 47,6 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{sec}/\text{m}^3$.²⁰

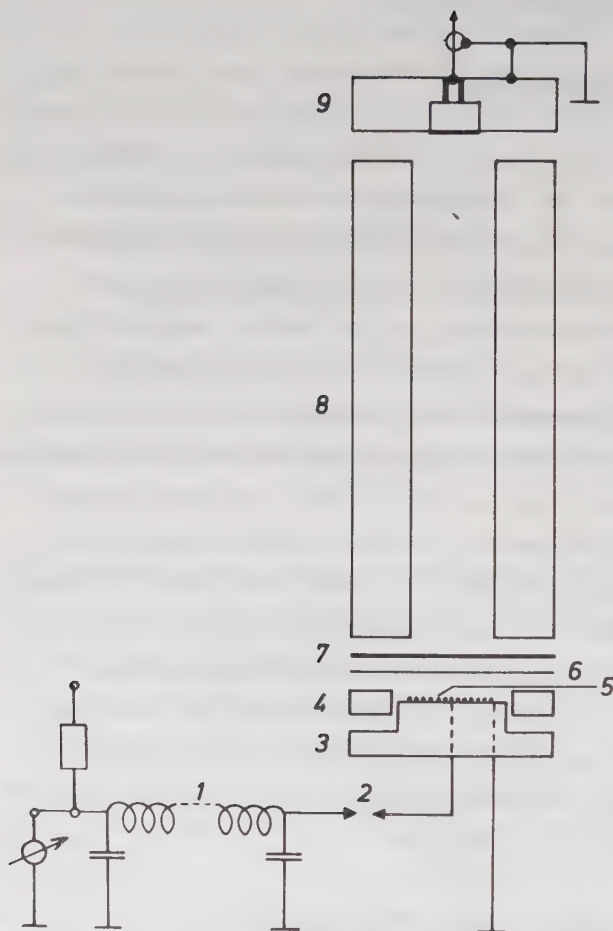


Abb. 5: Schematischer Aufbau der Druckwellenapparatur

- | | | | |
|---|--------------------------|---|--------------|
| 1 | Kondensator-Drosselkette | 5 | Flachspule |
| 2 | Funkenstrecke | 6 | Isolierfolie |
| 3 | Flachspulenhalterung | 7 | Cu-Membran |
| 4 | Halterung für Cu-Membran | 8 | Druckrohr |
| 9 | Meßzelle | | |

steht aus zwei an den Enden halbkugelförmigen Stahlelektroden von 10 mm Durchmesser, die in einen Plexiglaszylinder eingebaut sind. Zur Einstellung verschiedener Zündspannungen kann der Abstand der Elektroden variiert werden. Der Elektrodenabstand, bei dem in Luft ein Funkenüberschlag erfolgt, beträgt für freistehende Kugeln¹⁷:

$$d = U \cdot 0,9 / (E - 0,45 \frac{U}{r}).$$

Setzt man für normale Zimmerluft $E = 30 \text{ kV/cm}$, erhält man mit $r = 5 \text{ mm}$ für d folgende Werte

$$U = 5 \text{ kV} \quad d = 1,7 \text{ mm}$$

$$U = 10 \text{ kV} \quad d = 4,3 \text{ mm}$$

$$U = 20 \text{ kV} \quad d = 15,0 \text{ mm}.$$

Obwohl diese Werte streng genommen nur für freistehende Kugeln gelten, waren die Abweichungen von den errechneten Werten nur geringfügig.

Die zur Impulsformung verwendete Kondensator-Drosselkette (Abb. 6) besteht aus einer einlagigen auf einen Hartpapierträger gewickelten Zylinderspule, die nach jeweils sieben Windungen mit Anzapfungen versehen ist. Es wurden 20 Glieder verwendet. Der Spulendurchmesser beträgt 25 mm, die Drahtstärke 0,8 mm. Als Kapazitäten C_1 bis C_{20} wurden Hochspannungskondensatoren (Fabrikat Hydra) mit einer Kapazität von $0,1 \mu\text{F}$ und einer Nennspannung von 8 kV verwendet. Da an Stellen mit unter-

schiedlichen benachbarten Kapazitätswerten Reflexionen auftreten, die zur Störung der Impulsform führen, wurden stark von einander abweichende Kapazitäten durch Parallelschalten von Korrekturkapazitäten angepasst.

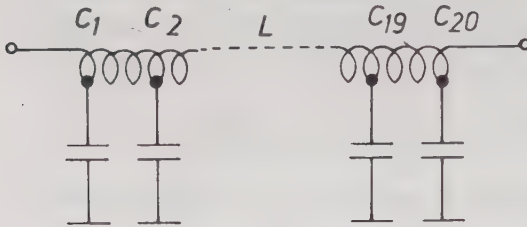


Abb. 6

Um Unfälle durch aufgeladene Hochspannungskondensatoren zu vermeiden, waren diese mit einem Schutzwiderstand von 100 MOhm überbrückt, das Meßgerät (Abb. 5) zeigt den Ladezustand an.

Am oberen Ende des Druckrohres befindet sich die Leitfähigkeitsmeßzelle (Abb. 8). Die zu untersuchende Lösung wird durch eine 1 mm dicke Plexiglasscheibe von dem als Druckübertragungsmedium verwendeten Wasser getrennt. Da der Wellenwiderstand von Plexiglas nur etwa doppelt so groß wie der Wellenwiderstand des Wassers ist, wird die Druckamplitude einer Schallwelle zu etwa 90 % durchgelassen, denn es gilt für den durchgelassenen Druckanteil p_D an der Grenzfläche zweier Medien¹⁸

$$p_D = p_0 \frac{2z_r}{z_r + z_1} \quad (25)$$

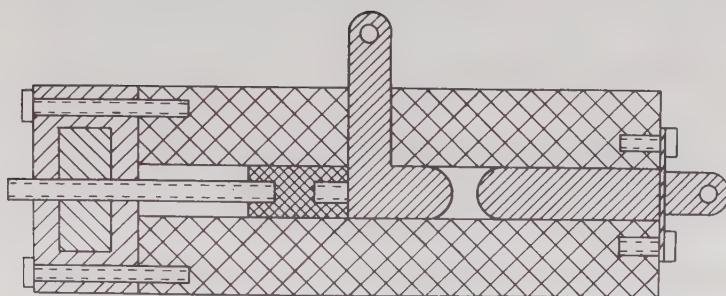


Abb. 7: Funkenstrecke



Kunststoff



Metall

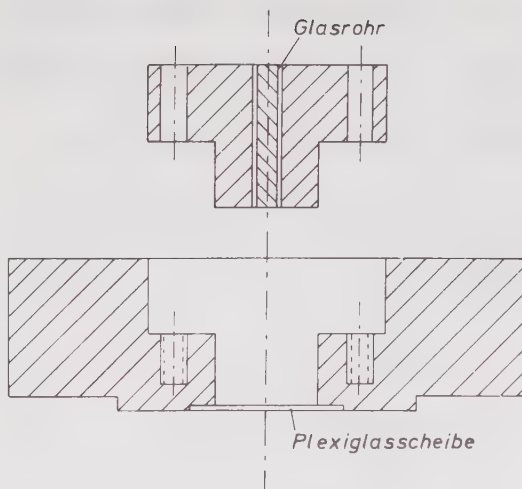


Abb. 8: Leitfähigkeitsmeßzelle

(z_r = Wellenwiderstand rechts der Grenzfläche, z_l = Wellenwiderstand links der Grenzfläche, Laufrichtung der Welle von links nach rechts).

Für das System Wasser/Plexiglas/Wasser mit insgesamt zwei Grenzflächen gilt dann

$$p_D = p_0 \frac{2z_{Pl}}{z_{Pl} + z_W} \cdot \frac{2z_W}{z_{Pl} + z_W} = p_0 \frac{4z_{Pl} \cdot z_W}{(z_{Pl} + z_W)^2} \quad (26)$$

Einsetzen der Zahlenwerte $z_{\text{Wasser}} \approx 1,5 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{sec}/\text{m}^3$ und $z_{\text{Plexiglas}} = 3 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{sec}/\text{m}^3$ ergibt dann den durchgelassenen Anteil $p_D = 0,9 p_0$. Polystyrol ($z \approx 2,4 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{sec}/\text{m}^3$)¹⁹ dürfte ebenfalls gut geeignet sein.

Den Abschluß der Flüssigkeitssäule bildet ein auswechselbarer zylindrischer Elektrodeneinsatz aus V2A-Stahl, so daß die ankommende Druckwelle an einer schallharten Wand reflektiert wird. Da bei Reflexion am akustisch dichteren Medium die reflektierte Welle gleichphasig mit der ankommenden Welle ist, ergibt sich eine Druckverdoppelung, denn für die Druckamplitude der reflektierten Welle gilt:

$$p_R = p_0 \frac{z_{St} - z_{H_2O}}{z_{St} + z_{H_2O}} \quad (27)$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt $p_R \approx p_0$.

Der Elektrodeneinsatz besteht aus zwei konzentrischen Elektroden, die durch ein dünnwandiges Glasrohr gegeneinander isoliert sind; zum Zusammenkleben der Einzel-

teile wurde Uhu-Plus verwendet.

2. Elektronischer Teil der Apparatur

Die Beobachtung des Relaxationsvorganges erfolgt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösung mittels einer Brückenschaltung. Das Schaltbild der Anordnung ist schematisch in Abb. 9 wiedergegeben. Die Meßzelle bildet zusammen mit dem variablen

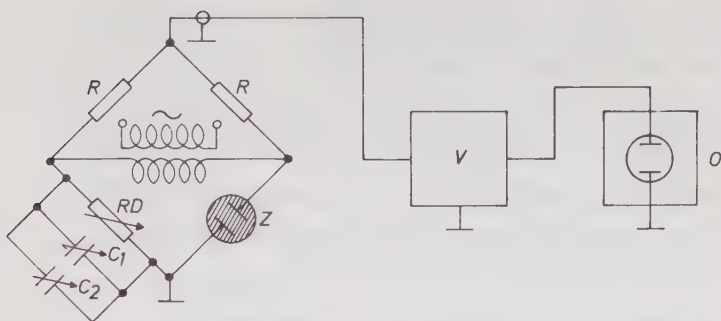


Abb. 9: Schaltung der Brücke

RD	Widerstandsdekade	C ₁	100 pF Drehkondensator
Z	Meßzelle	C ₂	25 pF Drehkondensator
V	Vorverstärker	R	100 Ohm

Widerstand R (Widerstandsdekade) einen Zweig der Brücke, der andere Brückenzweig besteht aus zwei Festwiderständen. Der kapazitive Abgleich erfolgt durch die beiden Drehkondensatoren C₁ und C₂ (Grob- und Feinabgleich). Die Brücke kann bei ausreichender Empfindlichkeit mit

Trägerfrequenzen bis zu 5 MHz betrieben werden, so daß Relaxationszeiten $\sigma > 0,5 \mu\text{sec}$ gemessen werden können. Da der HF-Generator (Messender Type SMLR von Rhode und Schwarz) keinen erdfreien Ausgang hat, wird ein Trenntransformator zwischen Brücke und Generator geschaltet. Die Änderung der Brückenspannung wurde mit einem Kathodenstrahloszillographen Tektronix 535A gemessen, dem noch ein Vorverstärker vorgeschaltet ist, der gleichzeitig als Oberwellenfilter dient.

Da nur relative Widerstandsänderungen gemessen werden sollen, muß die Brücke nach anderen Gesichtspunkten aufgebaut werden als eine Brücke für Absolutmessungen der Leitfähigkeit. Die Meßgröße ist in diesem Fall eine Zeit und nicht der Absolutwert der Amplitude. Für den Aufbau der Brücke müssen daher nicht unbedingt Präzisionswiderstände und Präzisionskondensatoren benützt werden. Die verwendeten Bauteile sollen jedoch möglichst frequenzunabhängig sein, da der Abgleich der Brücke sonst schwierig wird. Damit auch kurze Zeiten einwandfrei gemessen werden können, müssen die Zeitkonstanten der Schaltung möglichst klein gehalten werden. Dies ist nur bei niederohmigem Aufbau und kleinen Schaltkapazitäten zu erreichen.

Die Abb. 10 zeigt den Abschirmungs- und Erdungsplan der Brücke. R_2 und R_3 sind zwei induktionsarme Hochfrequenzwiderstände, die in einem Abschirmungsgehäuse untergebracht sind.

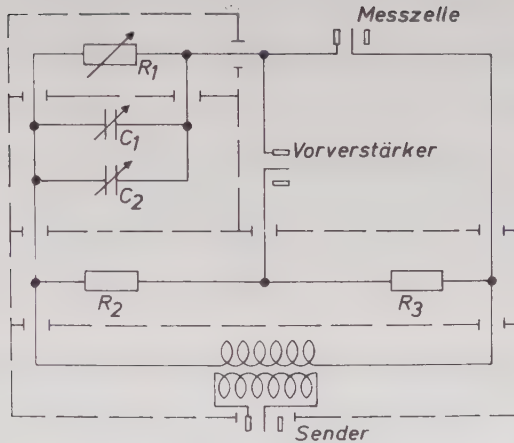


Abb. 10: Abschirmungs- und Erdungsplan der Brücke

Im selben Gehäuse, jedoch durch eine Zwischenwand von den übrigen Bauteilen getrennt, befindet sich der Trenntransformator. Während seine Primärwicklung über ein Koaxialkabel mit dem Sender verbunden und dort geerdet ist, ist die Sekundärwicklung erdfrei. Die Brücke wird also durch dieses Kabel nicht beeinflusst. Da die Meßzelle außerhalb des Brückengehäuses direkt am Druckrohr angebracht ist, ist sie besonders störanfällig. Als Erdpunkt der Brücke wurde deshalb die äußere Elektrode der Meßzelle gewählt. Hierdurch ist es möglich, die Zelle mit nur einem Kabel an die Brücke anzuschließen.

Zum Bau der Widerstandsdekade R_1 wurden ebenfalls induktionsarme Hochfrequenzwiderstände sowie kapazitätsarme Schalter benutzt. R_1 ist allseitig abgeschirmt

und über ein nur wenige Zentimeter langes Kabel mit R_2 verbunden. Die Drehkondensatoren sind handelsübliche KW-Luftkondensatoren; sie sind ebenfalls gegen die übrigen Bauteile abgeschirmt.

Die Achsen sämtlicher Schalter und Kondensatoren sind isoliert nach außen geführt, um beim Abgleich den Einfluß der Handkapazität auszuschalten. Diese Maßnahme ist bei hohen Frequenzen unbedingt notwendig.

Als Signalquelle kann ein beliebiger HF-Generator mit ausreichender Ausgangsleistung (1 Watt oder mehr) verwendet werden. Er soll jedoch möglichst frei von Oberwellen sein, da sich eine völlig frequenzunabhängige Brücke nicht verwirklichen läßt. Der Oberwellenanteil bestimmt dann die Gränze bis zu der sich die Brücke abgleichen läßt*.

Der Trenntransformator braucht keine große Bandbreite zu haben, da er nur eine einzige Frequenz übertragen soll. Er kann auch gleichzeitig als Oberwellenfilter benützt werden, wenn er auf die Grundwelle der Trägerfrequenz abgestimmt wird. Seine Ausgangsimpedanz sollte möglichst an die Brücke angepaßt sein. Im Megahertz-

* Ist die Brücke für die Grundwelle abgeglichen, so bleibt durch den Oberwellenanteil noch ein störendes Restsignal übrig, das sich nicht weiter abgleichen läßt.

Bereich läßt sich ein brauchbarer Übertrager mit einigen Windungen Kupferdraht auf einen Spulenkörper leicht herstellen. Der für die folgenden Messungen verwendete Trenntransformator wurde auf einen Siemens Siferrit-Schalenkern gewickelt (Windungszahl primär $n = 21$, sekundär $n = 12$). Wie der Frequenzgang Abb. 12 zeigt, kann der Übertrager im Bereich von 0,5 bis 10 Megahertz eingesetzt werden.

Die Dimensionierung des Vorverstärkers hängt von der Empfindlichkeit des Oszillographen und von der Signalamplitude ab. Sein Frequenzgang soll möglichst so gewählt werden, daß die Verstärkung kurz vor der Frequenz der ersten Oberwelle der Trägerfrequenz steil abfällt, so daß die störenden Oberwellen nicht mehr verstärkt werden, was z.B. durch eine frequenzabhängige Gegenkopplung erreicht werden kann. Der Verstärker wirkt dann gleichzeitig als Oberwellenfilter. Da nur modulierte Hochfrequenzsignale übertragen werden sollen, kann die untere Grenzfrequenz so hoch gelegt werden, daß durch Netzbrumm verursachte Störungen nicht mehr übertragen werden. Andererseits soll die Bandbreite des Verstärkers so groß sein, daß Relaxationszeiten von 0,5 μsec noch gemessen werden können. Daher ist ein auf die Trägerfrequenz abgestimmter Resonanzverstärker nicht geeignet. Da Verstärker, die diese Anforderungen erfüllen, nicht im Handel sind, wurde ein Eigenbaugerät verwendet. Abbildung 11 zeigt das Schaltbild des

Verstärkers. Er besteht im wesentlichen aus zwei Verstärkerstufen, die mit dem rauscharmen HF-Transistor BC 109 C bestückt sind. Vom Kollektor der zweiten Verstärkerstufe wird ein Teil des verstärkten Signals über eine frequenzabhängige Gegenkopplung in den Emitterkreis der ersten Verstärkerstufe zurückgeführt. Diese Gegenkopplung wird wegen des frequenzabhängigen Spannungsteilers C_2L erst für Frequenzen ab 3,5 MHz wirksam, so daß die Verstärkung für höhere Frequenzen steil abfällt (Frequenzgang Abb. 13). Der Verstärker kann daher auch als Oberwellenfilter verwendet werden. Der Grad der Gegenkopplung kann durch das Potentiometer P eingestellt werden. Um Eigenschwingungen zu vermeiden, muß der Spule L ein Dämpfungswiderstand in Serie geschaltet werden.

Die Emitterfolgerstufen am Eingang und Ausgang des Verstärkers sind Impedanzwandler (hoher Eingangswiderstand und kleiner Ausgangswiderstand) und dienen zur besseren Anpassung des Verstärkers an die Brücke und an das Kabel, das zum Oszillographen führt. Sie sind für den Frequenzgang und den Verstärkungsgrad des Verstärkers ohne Bedeutung.

Als Versorgungsspannung wurden zwei in Reihe geschaltete Quecksilber-Batterien von je 4,2 V/1 Ah verwendet.

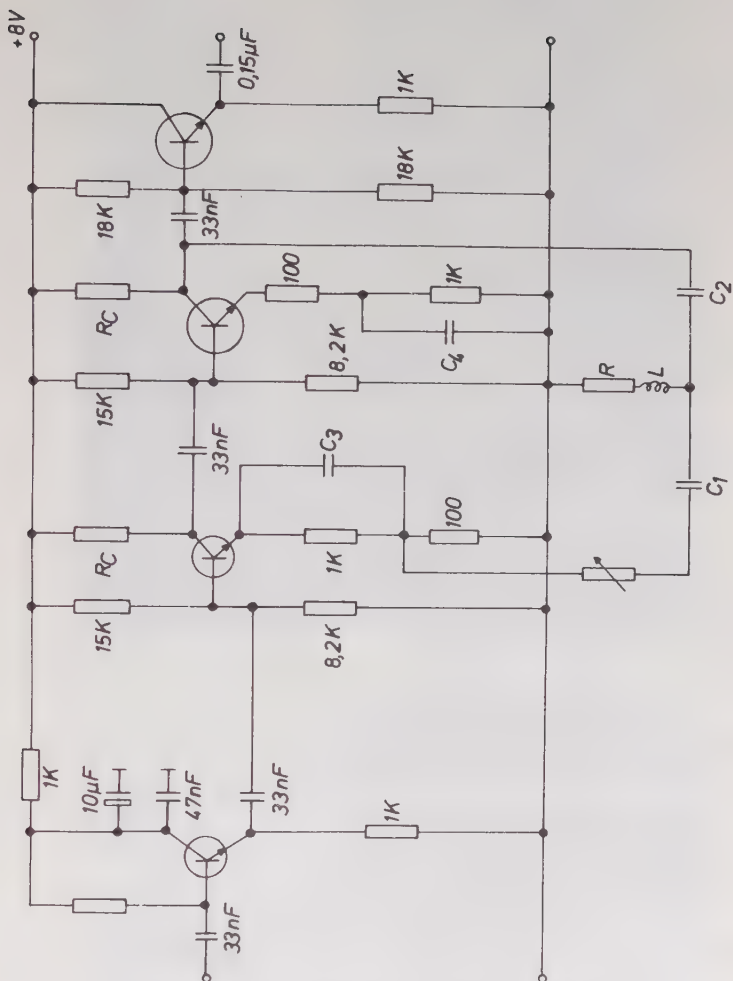


Abb. 11: Schaltbild des Meßverstärkers

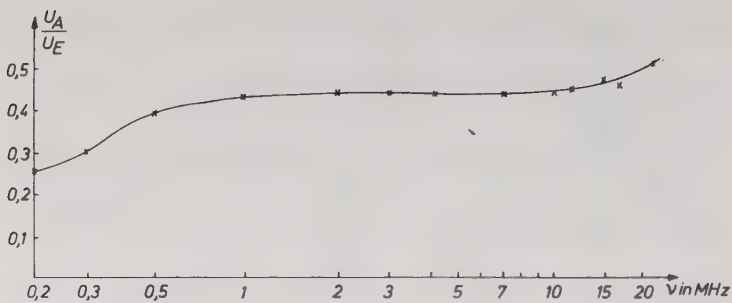


Abb. 12: Frequenzgang des Übertragers

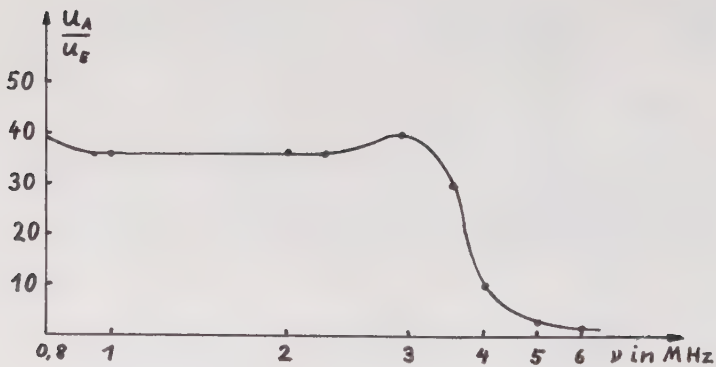


Abb. 13: Frequenzgang des Meßverstärkers

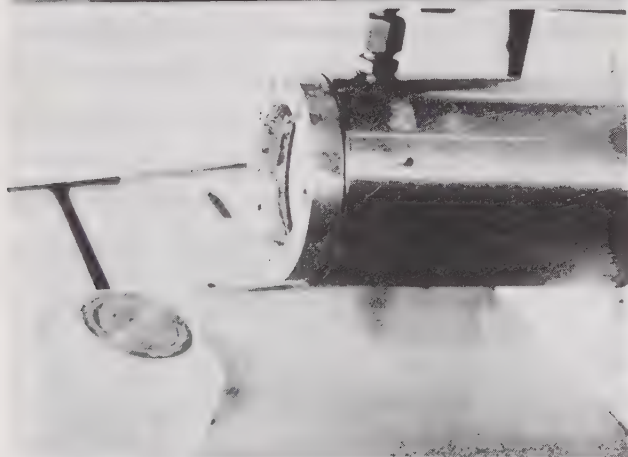
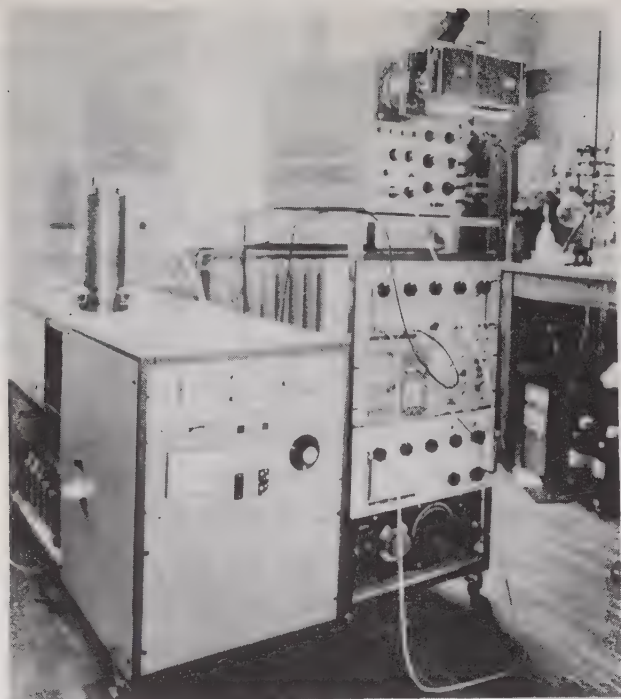


Abb. 14: Gesamtansicht der Druckwellenapparatur

Abb. 14a: Die Schallquelle

V. Untersuchung der Apparaturdaten

1. Allgemeines

Alle Oszillogramme wurden mit einem Kathodenstrahl-
zillographen vom Typ Tektronix 135 A aufgenommen. Die
Zeitablenkung des Oszillographen wurde durch die von dem
in der Flachspule fließenden Entladestrom in einer Draht-
schleife induzierte Spannung extern getriggert. Da die
Druckimpulse durch eine Hochspannungsentladung erzeugt
werden, ist es auch bei sorgfältiger Abschirmung nicht
zu vermeiden, daß (insbesondere in der Meßzelle) Stör-
signale auftreten, deren Amplitude die des Meßsignals
um ein Vielfaches übertrifft. Die Laufzeit der Druckwel-
le im Rohr zwischen Membran und Meßzelle beträgt jedoch
ca. 330 μ sec, so daß durch die Funkenentladung verur-
sachte Störungen bis zum Beginn der Messung abgeklun-
gen sind, wenn die Zeitkonstanten der gesamten Meßanord-
nung genügend klein sind. Da die Laufzeit der Druckwel-
le bis zum Erreichen der Meßzelle groß gegenüber der
Dauer der Druckimpulse ist, wurde mit verzögerter Zeit-
ablenkung gearbeitet, so daß der zu messende Impuls über
den gesamten Schirmbereich gedehnt werden konnte.

Alle untersuchten Lösungen, sowie das zum Füllen des
Rohres verwendete destillierte Wasser wurden vor jeder
Meßreihe durch Anlegen von Vakuum entgast.

2. Messung des Entladestromes

Zur Messung des Entladestromes wurde in der Nähe der Erdleitung der Flachspule eine aus wenigen Windungen bestehende Luftspule angebracht. Die in dieser Spule durch den in der Flachspule fließenden Strom induzierte Spannung ist der zeitlichen Änderung des Entladestromes proportional. Integriert man den Spannungs-

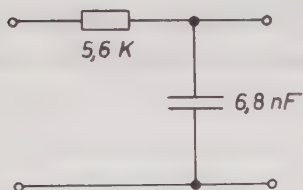


Abb. 15: Integrierglied

stoß durch ein Integrierglied (Abb. 15), so erhält man den zeitlichen Verlauf des Entladestromes. Wegen des durch Gleichung (19) gegebenen Zusammenhanges zwischen Entladestrom und Membrandruck,

kann man aus der Entladestromkurve auf die Form der abgestrahlten Druckimpulse schließen. Abb. 16 zeigt die Entladestromkurve der in IV.1 beschriebenen Kondensator-Drosselkette.

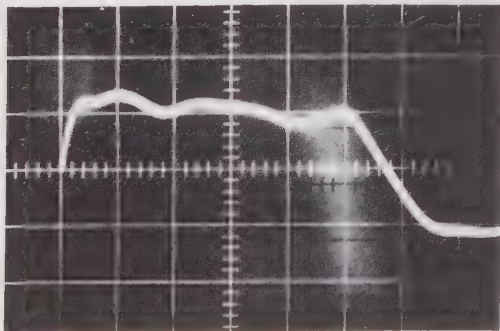


Abb. 16: Entladestromkurve der Kondensator-Drosselkette

3. Messung des Druckverlaufes

Die Form der Druckimpulse kann direkt als Leitfähigkeitsänderung gemessen werden, wenn man nicht relaxierende, das heißt vollständig dissoziierte, Elektrolyte (z.B. KCl) oder Elektrolyte, deren Relaxationszeit klein gegenüber den zu messenden Anstiegszeiten sind (z.B. CuSO_4), verwendet. Letztere ergeben eine größere Leitfähigkeitsänderung, weil zu den physikalischen Effekten noch die Änderung des Dissoziationsgrades hinzu kommt. Für alle Druckmessungen wurden daher CuSO_4 -Lösungen verwendet.

Die meßbare Anstiegszeit ist jedoch bei allen Leitfähigkeitsmessungen durch die Größe des Elektrodenraumes bestimmt. Als Beispiel sei der Fall zweier paralleler Elektroden diskutiert (Abb. 17):

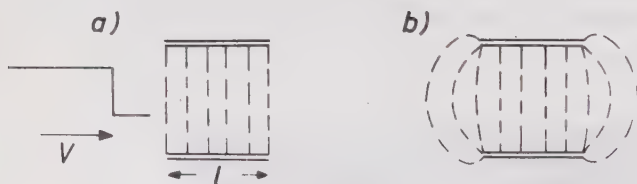


Abb. 17: Feldlinienverlauf zwischen parallelen Platten
a) idealisiert b) wirklicher Verlauf

Die Länge der Elektroden sei klein gegenüber der Länge der Druckimpulse (Schallgeschwindigkeit $\cdot$ Impulsdauer); außerdem wird zwischen den Elektroden ein homogener Feld-

verlauf (Abb. 17a) angenommen. Tatsächlich ist die effektive Länge des Elektrodenraumes wegen des inhomogenen Feldverlaufes etwas größer (Abb. 17b); diese Abweichungen vom Idealfall sollen vernachlässigt werden.

Läuft ein rechteckförmiger Druckimpuls mit der Geschwindigkeit v in den Elektrodenraum, so wird die Leitfähigkeit zunächst während der Zeit $t = l/v$ linear ansteigen. Erst dann ist der zur Druckamplitude gehörige Endwert erreicht, d. h. der Impuls wird durch die Meßzelle integriert. Setzt man $v = 1480$ m/sek und $l = 2$ mm, so beträgt die Anstiegszeit $1,35$ μ sek. Die Abmessungen des Elektrodenraumes begrenzen daher die Zeitauflösung bei Leitfähigkeitsmessungen.

Bei der verwendeten Koaxialelektrode (Abb. 8) betrug der Abstand der Plexiglastrennscheibe von der Elektrode 1 mm, so daß unter Annahme einer Reflexion des Druckimpulses am geschlossenen Ende, der effektive Laufweg 2 mm beträgt. Ein ideal steiler Druckimpuls würde daher von der Meßzelle mit einer Anstiegszeit von $1,35$ μ sek registriert.

Die tatsächlich gemessene Anstiegszeit (Abb. 18) beträgt jedoch 3 μ sek, so daß der Anstieg des Druckimpulses etwa 1 μ sek beträgt. Eine Druckwelle stellt sich mit zunehmendem Laufweg zu einer Stoßwelle auf, bis schließlich die zur Aufsteilung fährenden Eigenschaften mit der wegen der Steilheit zunehmenden Absorption im Gleichge-

wicht stehen. Für den zur Aufsteilung von Druckimpulsen zu Stoßwellen notwendigen Weg gilt die Näherungsformel (22):

$$1 = \frac{\rho c_0^3}{\left(1 + \frac{1}{2} \frac{B}{A}\right) \left(\frac{\delta p}{\delta t}\right)_{\max}} \quad (28)$$

Es ist $\frac{B}{A} \approx 10$, c_0 ist die Schallgeschwindigkeit und ρ die Dichte des Mediums. $\left(\frac{\delta p}{\delta t}\right)_{\max}$ bedeutet die Anfangsteilheit des Druckimpulses.

Zur Bestimmung von $\frac{\delta p}{\delta t}$ muß außer der Anstiegszeit noch die Druckamplitude bekannt sein. Durch Eichung der Leitfähigkeitsmeßbrücke mit statischem Druck ergibt sich aus dem Druckoszillogramm eine Druckamplitude in der Meßzelle von etwa 15 at. Da sich wegen der Reflexion am geschlossenen Ende eine Druckverdoppelung ergibt, dürfte die an der Membran abgestrahlte Anfangsamplitude etwa 8 at betragen. Nimmt man als Anstiegszeit des abgestrahlten Impulses unmittelbar an der Schallquelle ca. 1,5 μsec an (Anstieg des Entladestromes), so ergibt sich für Wasser ein Laufweg von ca. 1 m und für Methanol von ca. 0,4 m. Wie Messungen mit Methanol als Übertragungsmedium ergeben haben, ist die Amplitude des abgestrahlten Druckimpulses vergleichbar mit den bei Wasser auftretenden Werten, so daß etwa die gleiche Anfangsteilheit wie bei Wasser angenommen werden kann.

Um durch äußere Störungen verursachte Mittellinienschwankungen auszuschalten, wurde bei allen Leitfähigkeits-Os-

zillogrammen die Wechselspannungsamplitude von Spitze

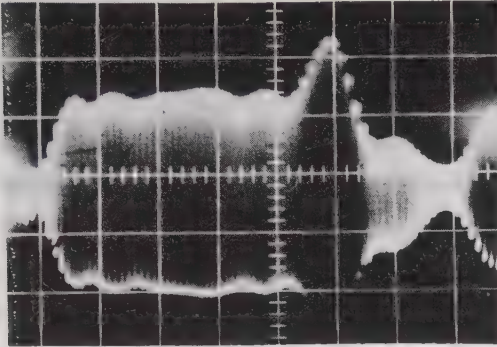


Abb. 18: Druckverlauf in der Leitfähigkeitsmeßzelle.
Zeitablenkung 5 $\mu\text{sec/cm}$, Druckamplitude ca.
15 at.

zu Spitze ausgemessen und die Spannungsänderung (Differenz aus gemessenem Wert und der Brückenspannung vor Eintreffen des Druckimpulses) aufgezeichnet.

VI. Die Bestimmung von Relaxationszeiten

1. Einfluß einer endlichen Anstiegszeit der Störfunktion

Grundsätzlich kann bei einer rechteckförmigen Störfunktion sowohl der Anstieg als auch der Abfall zur Messung der Übergangsfunktion ausgenützt werden. Da bei Druckimpulsen ein steiler Abfall (es können bei schnell abfallendem Druck Kavitationen in der Meßzelle auftreten) und außerdem am Ende des Druckimpulses durch Reflexionen verursachte Störungen auftreten, wurde nur die nach dem Druckanstieg folgende Relaxation zur Auswertung verwendet.

Der Anstieg der durch Leitfähigkeitsmessung bestimmten Störfunktion kann mit ausreichender Genauigkeit als linear angenommen werden, so daß die Störfunktion durch

$$\begin{aligned}\bar{y} &= 0 & \text{für } t \leq 0 \\ \bar{y} &= y_{\max} \cdot t/t_1 & \text{für } 0 \leq t \leq t_1 \\ \bar{y} &= y_{\max} = \text{const.} & \text{für } t_1 \leq t\end{aligned}$$

beschrieben werden kann.

Mit Hilfe der durch Gleichung (7) für diese Störfunktion gegebenen Lösungen der Relaxationsgleichung kann die Übergangsfunktion angegeben werden. Es ist

$$y = \left[1 - \frac{e^{t/\tau} - 1}{t/\tau} e^{-t/\tau} \right] (t/t_1) \cdot y_{\max} \quad 0 \leq t \leq t_1$$

$$y = \left[1 - \frac{e^{t_1/\tau} - 1}{t_1/\tau} e^{-t/\tau} \right] \cdot y_{\max} \quad t_1 \leq t.$$

Hierbei bedeuten t_1 die Zeit, bei der die konstante Maximalamplitude $y_{\max}$ der Störfunktion erreicht ist, und τ die Relaxationzeit der Übergangsfunktion. Für $t > t_1$ ist die Lösungsfunktion eine reine Exponentialfunktion, deren Zeitkonstante von der Vorgeschichte, das heißt in diesem Fall von der Form der Anstiegsfunktion unabhängig und gleich der Relaxationszeit τ ist. Ihre Amplitude ist die Differenz $y_{\max} - y(t_1)$ und hängt von dem Verhältnis t_1/τ ab. In der Abb. 19 sind für $t_1 = \tau$ und $t_1 = 2\tau$ die errechneten Übergangsfunktionen eingezeichnet. Für $t_1 = \tau$ ist $y(t_1) = 0,37 y_{\max}$ und für $t_1 = 2\tau$ ist $y(t_1) = 0,57 y_{\max}$. Wenn man mit der Auswertung des Relaxationsvorganges an der Stelle t_1 beginnt, stehen also noch 63 % bzw. 43 % der Amplitude des Störsignals zur Verfügung.

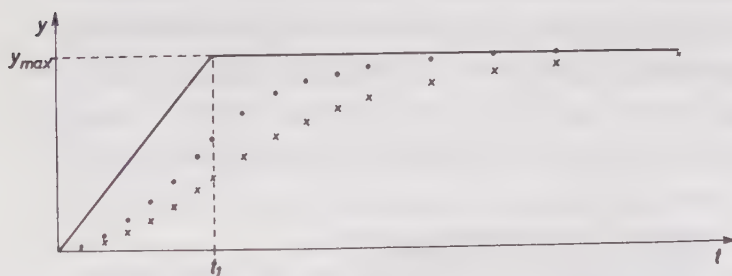


Abb. 19: Übergangsfunktion bei endlicher Anstiegszeit

Störfunktion	+	+	+	Übergangsfunktion
				$t_1 = \tau$
				Übergangsfunktion
				$t_1 = 2\tau$

Unter der Voraussetzung, daß nur der ebene Teil der Stör-

funktion zur Auswertung benutzt wird, bewirkt eine endliche Anstiegszeit der Druckimpulse daher nur einen Empfindlichkeitsverlust und keine Verfälschung der Relaxationszeit. Man kann deshalb auch noch Relaxationszeiten bestimmen, die kleiner als die Anstiegszeit der Störfunktion sind. Mit der beschriebenen Apparatur können Relaxationszeiten $\tau > 1 \mu\text{sec}$ gemessen werden.

2. Auswertung der Oszillogramme

Da die gemessene Leitfähigkeitsänderung nicht nur durch die Änderung des chemischen Gleichgewichts, sondern auch durch die Änderung der Volumenkonzentration und der Ionenbeweglichkeit verursacht wird, enthalten die Oszillogramme der Brückenausgangsspannung auch Spannungsänderungen, die durch diese Effekte verursacht werden. Diese physikalischen Effekte folgen der Druckänderung unmittelbar und sind daher schnell gegenüber dem zeitlichen Auflösungsvermögen der Meßzelle, so daß der zeitliche Verlauf der Übergangsfunktion dadurch nicht gestört wird.

Praktisch treten diese Effekte bei der Leitfähigkeitsmessung dadurch in Erscheinung, daß im Falle einer rechteckförmigen Störfunktion die von den chemischen Relaxationseffekten herrührenden Spannungsänderung U_R um einen konstanten Wert U_0 verschoben ist (Abb. 20). Dieser Anteil kann leicht durch eine Gegenspannung, z.B. durch

Vorverstimmen der Brücke kompensiert werden; eine Differenzmessung ist daher nicht nötig.

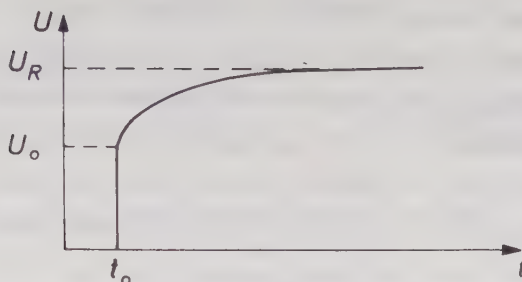


Abb. 20:

Ebenso wie bei der Bestimmung des Druckprofils wurden auch bei der Bestimmung der Relaxationskurven alle Oszillogramme von Spitze zu Spitze ausgemessen und die Spannungsänderung aufgetragen. Die Welligkeit der Relaxationskurven kann durch graphische Differenzbildung mit der gemessenen Störfunktion weitgehend unterdrückt werden.

Die Abb. 21 zeigt eine auf diese Art gewonnene Relaxationskurve und das dazu gehörige Oszillogramm.

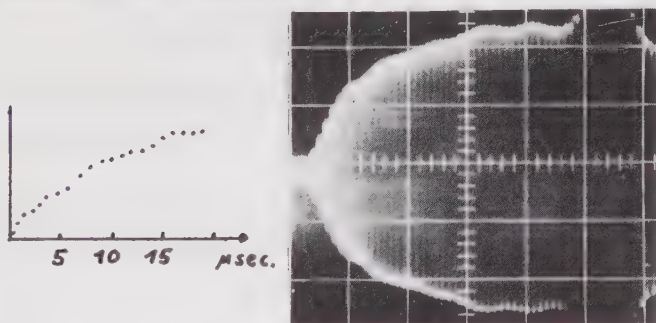


Abb. 21: Relaxationskurve von 0,01m Kobaltbenzylmalonat, Zeitablenkung 5 μ sec./cm.

3. Bestimmung der Relaxationszeit bei unbekannter Maximalamplitude

Aus der Relaxationskurve kann die Relaxationszeit graphisch bestimmt werden, indem man den Logarithmus der Differenz aus Funktionswert und Maximalamplitude $f(t_\infty)$ als Funktion der Zeit aufträgt. Aus der Steigung der dabei resultierenden Geraden erhält man dann die Relaxationszeit τ . Diese Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn die Maximalamplitude $f(t_\infty)$ mit ausreichender Genauigkeit bekannt ist. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die Beobachtungsdauer, d.h. die Dauer der Druckimpulse, $\geq 4\tau$ ist.

Reicht die Dauer der Druckimpulse zur Einstellung der Maximalamplitude nicht aus, kann man bei Systemen mit nur einer Relaxationszeit die Zeitkonstante aus einem Kurvenstück bestimmen:

Man wählt aus dem Kurvenstück drei hinsichtlich der Zeitachse äquidistante Punkte aus, von denen der erste als Nullpunkt verwendet wird (Abb. 22):

$$P_0 = (t_0, x_0), \quad P_1 = (t_1, x_1), \quad P_2 = (t_2, x_2).$$

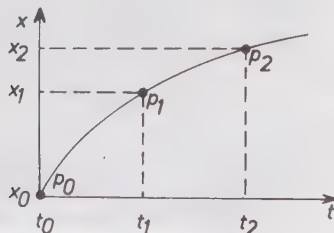


Abb. 22:

Löst man die Gleichung $x = x_{\max}(1 - e^{-t/\tau})$ nach τ auf, so erhält man

$$\tau = - \ln \frac{t}{(1 - x/x_{\max})} \quad (29)$$

Durch Einsetzen von P_1 , P_2 wird

$$\frac{t_1}{\ln(1 - x_1/x_{\max})} = \frac{t_2}{\ln(1 - x_2/x_{\max})} \quad \frac{t_2}{t_1} = \frac{\ln(1 - x_2/x_{\max})}{\ln(1 - x_1/x_{\max})} \quad .$$

Wegen $t_2 = 2 t_1$ (äquidistante Punkte) ist dann

$$\frac{\ln(1 - x_2/x_{\max})}{\ln(1 - x_1/x_{\max})} = 2 \quad (30)$$

Aus (30) ergibt sich $\ln(1 - x_2/x_{\max}) = 2 \ln(1 - x_1/x_{\max})$
 $= \ln(1 - x_1/x_{\max})^2$, also ist $1 - x_2/x_{\max} = (1 - x_1/x_{\max})^2$.

Daraus erhält man die Maximalamplitude

$$x_{\max} = \frac{x_1^2}{2x_1 - x_2} \quad (31)$$

Aus (29) und (31) folgt dann die Relaxationszeit

$$\tau = \frac{-t_1}{\ln(x_2/x_1 - 1)} \quad (32)$$

4. Bestimmung der Relaxationszeit mit Hilfe einer Analogrechenschaltung

Simuliert man das untersuchte System mit Hilfe einer geeigneten Analogrechenschaltung, kann durch Vergleich der

gemessenen Systemantwortfunktion und der Antwortfunktion der Schaltung die Relaxationszeit bestimmt werden. Die zur Simulation des chemischen Relaxationsvorganges verwendete Schaltung muß hinsichtlich des Zeitverhaltens mit dem relaxierenden System übereinstimmen, d.h. die Übertragungsfunktionen beider Systeme müssen einander entsprechen.

Die Übertragungsfunktion für den Relaxationsvorgang ergibt sich aus Gleichung (1)

$$dx_i/dt + x_i = \bar{x}_i = f(t)$$

durch Anwendung der Laplace-Transformation^{23,24}.

Es soll hier nicht näher auf die Theorie der Laplace-Transformation eingegangen werden; es folgen nur einige für die folgenden Rechnungen notwendige Grundlagen und Rechenregeln.

Die Differentialgleichung mit der unabhängigen variablen Zeit wird in eine algebraische Gleichung mit einer neuen Variablen s übersetzt. Für die Zuordnung zwischen der Laplace-Transformierten $F(s)$ und einer Zeitfunktion $f(t)$ ist die Schreibweise

$$F(s) = L f(t) \quad \text{oder}$$

$$F(s) \rightleftharpoons f(t)$$

üblich. Es folgen einige wichtige Übersetzungsvorschriften:

$$x(t) \rightleftharpoons X(s) \quad (33)$$

$$\int_0^t x(\tau) d\tau \rightleftharpoons \frac{X(s)}{s} \quad (34)$$

$$\frac{dx}{dt} \rightleftharpoons s \cdot X(s) \quad (35)$$

$$\frac{d^n x}{dt^n} \rightleftharpoons s^n \cdot X(s) \quad (36)$$

mit $x(t=0) = 0$, $\frac{dx(t=0)}{dt} = 0, \dots$, $\frac{d^n x(t=0)}{dt^n} = 0$, d.h.,
es wird von energiefreien Anfangszuständen ausgegangen.

Die transformierte Differentialgleichung (1) lautet dann
mit $x_1(t) \rightleftharpoons X_1(s)$, $\bar{x}_1(t) \rightleftharpoons \bar{X}_1(s)$ und $\dot{x}_1(t) \rightleftharpoons s X_1(s)$:

$$\tau s X_1(s) + X_1(s) = \bar{X}_1(s). \quad (37)$$

Daraus erhält man dann

$$X_1(s) = \frac{1}{1 + \tau s} \bar{X}_1(s). \quad (38)$$

Die Gleichung (38) zeigt, daß der dynamische Zusammenhang zwischen der Anregung eines Systems und der Systemantwort vollständig durch einen Faktor in s (im Fall der Gleichung (38) durch $\frac{1}{1 + \tau s}$) beschrieben werden kann. Man nennt diesen Faktor die Übertragungsfunktion des Systems. Sie ist das Verhältnis der Laplace-Transformierten der Systemantwort auf eine Anregung und der Laplace-Transformierten dieser Anregung.

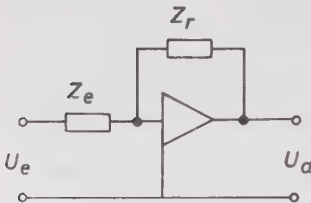
Da die Laplace-Transformation nur bei linearen Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten angewandt werden kann, kann die Übertragungsfunktion nur für lineare Systeme aufgestellt werden; sie existiert nur für

Systeme, deren Anfangsbedingungen verschwinden.

Aus Gleichung (38) ergibt sich die Übertragungsfunktion

$$\frac{X_1(s)}{X_i(s)} = \frac{1}{1 + \tau s} \quad (39)$$

Zur Nachbildung von physikalischen Systemen mit rationaler Übertragungsfunktion sind mit Netzwerken aus passiven Schaltelementen (Widerstände, Kondensatoren) beschaltete Rechenverstärker²⁵ geeignet. Schaltet man Netzwerke aus solchen Elementen mit einem Rechenverstärker nach Abb. 23 zusammen, so ist $U_a/U_e = -Z_r/Z_e$. Durch Wahl geeigneter komplexer Wider-



ststände Z_e und Z_r können mit nur einem Verstärker alle wichtigen Übertragungsfunktionen erster Ordnung hergestellt werden.

Abb. 23: Beschaltung eines operativen Verstärkers

Der komplexe Widerstand Z ist definiert als $U(s)/I(s) = Z$, wenn man auf die mathematische Beziehung zwischen Strom und Spannung die Laplace-Transformation anwendet. Für den ohmschen Widerstand ist wegen $u = i \cdot R$ die Laplace-Transformation $U(s) = R \cdot I(s)$ und damit $Z_r = U(s)/I(s) = R$. Der komplexe Widerstand einer Kapazität folgt aus der Beziehung $i = C \cdot dU/dt$. Mit der Laplace-Transformation

wird $I(s) = C \cdot s \cdot U(s)$ und damit $Z_C = U(s)/I(s) = 1/sC$.

Wählt man für Z_r die Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes R_r und eines Kondensators C_r und für Z_e einen ohmschen Widerstand R_e (Abb. 24), so ist die Übertragungsfunktion dieser Schaltung definiert durch

$$F(s) = \frac{U_a(s)}{U_e(s)} = \frac{Z_r}{Z_e} = \frac{R_r}{R_e(1 + sR_rC_r)} = \frac{R_r}{R_e} \cdot \frac{1}{1 + s\tau} \quad (40)$$

mit $\tau = R_rC_r$.

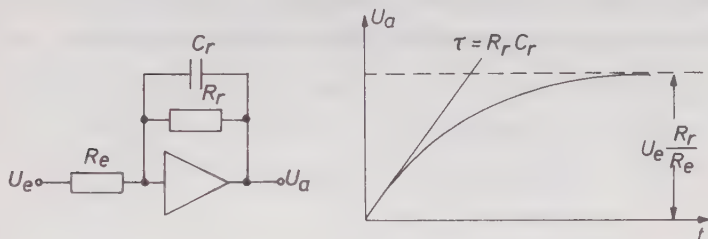


Abb. 24: Schaltung zur Simulation der Übertragungsfunktion $F(s) = \frac{1}{1 + s\tau}$ und Spannungsverlauf am Verstärkerausgang.

Die Übertragungsfunktion dieser Schaltung stimmt mit Gleichung (39) bis auf einen konstanten Faktor, der jedoch für $R_e = R_r$ den Wert eins annimmt, überein. Verwendet man als Eingangssignal eine Spannung $U(t)$ deren zeitlicher Verlauf mit der Druckstörfunktion $p(t)$ übereinstimmt, so stimmen auch die Antwortfunktionen beider Systeme überein.

Als operativer Verstärker wurde die Vorverstärkereinheit Tektronix Typ O verwendet. Bei Ansteuerung mit ei-

nem Rechtecksignal von ca. 1 KHz, das man dem Eichgenerator des Oszillographen entnehmen kann, ergibt sich als Ausgangssignal eine Exponentialfunktion mit der Zeitkonstanten $\tau = R_r C_r$, die bei dieser Frequenz oszillographisch als stehendes Bild wiedergegeben werden kann. Zeichnet man die aus den Oszillogrammen gewonnenen Relaxationskurven auf Transparentpapier und befestigt dieses am Bildschirm des Oszillographen, so kann man durch Variation von R_r die beiden Kurven zur Deckung bringen, wobei sich die Amplitude leicht mit Hilfe des Eingangsspannungsreglers des Oszillographen

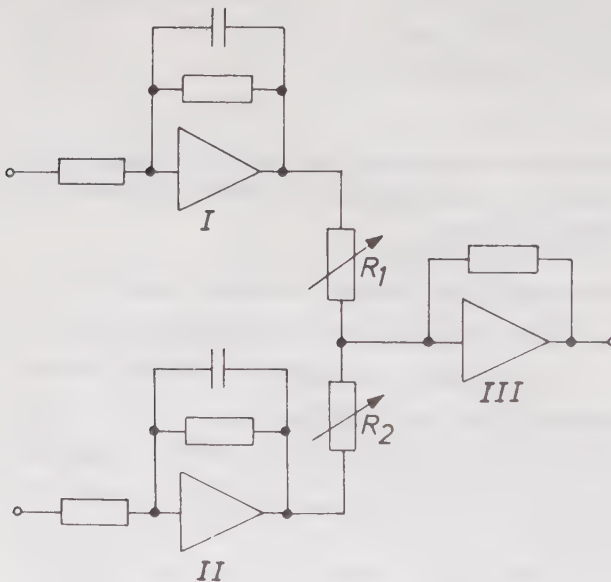


Abb. 25:

anpassen läßt. Die Kapazität C_r und der Widerstand R_e wurden fest vorgegeben, die Zeitkonstante wurde durch R_r (Widerstandsdekade) eingestellt. Verwendet man an Stelle eines Festwiderstandes für R_e eine mit R_r gekoppelte Widerstandsdekade, so läßt sich $\tau = R_r C_r$ ohne Veränderung der Amplitude einstellen, weil dann das Verhältnis R_r/R_e konstant bleibt.

Zur Auswertung von Systemen mit zwei Relaxationszeiten kann die in Abb. 25 angegebene Schaltung verwendet werden. Es können zwei Exponentialfunktionen, deren Zeitkonstanten durch die Widerstände R_r an den Verstärkern I und II eingestellt werden, mit beliebigem Amplitudenverhältnis (einstellbar durch R_1 und R_2 an Verst. III) addiert werden.

VII. Messungen und Ergebnisse

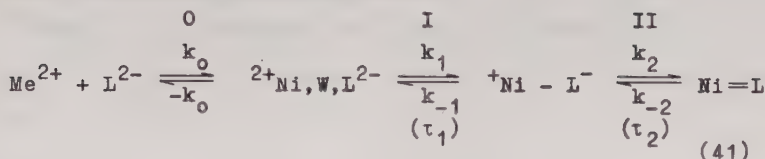
1. Allgemeines

Alle Messungen wurden mit der in Kap. IV beschriebenen Apparatur ausgeführt. Zur Einstellung einer definierten Temperatur der Meßlösung wurde das Druckrohr mit einem Thermostatiermantel versehen, der an einem Umlaufthermostaten angeschlossen war. Die Temperatur der Lösung wurde vor und nach jeder Messung mit einem Thermoelement direkt in der Meßzelle gemessen. Der Fehler der Temperaturmessung betrug etwa $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Die untersuchten Lösungen wurden mit Hilfe von Ionenaustauschern (Merck) hergestellt. Um während der Messung Luftblasenbildung in der Meßzelle zu verhindern, wurden alle Lösungen entgast. Alle angegebenen Relaxationszeiten wurden mit Hilfe der in V.4. beschriebenen Methode ermittelt und zwar wurden zunächst zwei Werte bestimmt, von denen einer erkennbar zu groß und der andere zu klein war. Als tatsächliche Zeitkonstante wurde dann der Mittelwert aus beiden Werten angegeben. Die angegebenen Fehler sind als $\frac{1}{2} \frac{\Delta\tau}{\tau}$ errechnet.

2. Relaxationsverhalten der Kobaltsalze substituierter Malonsäuren

Der Mechanismus der Chelatbildung bei den Nickelsalzen substituierter Malonsäuren wurde mit Hilfe von Drucksprungmessungen untersucht^{3,26}, wobei das folgende

Reaktionsschema angenommen wurde:



mit $k_0/k_{-0} = K_0$, $k_1/k_{-1} = K_1$ und $k_2/k_{-2} = K_2$.

Von den beiden gefundenen Relaxationszeiten konnte die längere dem Ringschluß zugeordnet werden, und es zeigte sich, daß nur die Geschwindigkeitskonstante für die Öffnung des Chelats k_{-2} stark durch die Art des Substituenden beeinflusst wird, während die übrigen Geschwindigkeitskonstanten von der Art des Substituenden unabhängig sind.

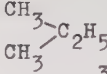
Da mit der Drucksprungapparatur wegen der begrenzten zeitlichen Auflösung entsprechende Messungen an Kobaltsalzen nicht möglich waren, wurden diese Messungen nun mit der Druckwellenapparatur durchgeführt. In der Tabelle (3) sind die untersuchten Kobalt-Malonate zusammen mit den potentiometrisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten²⁷ sowie den als Funktion der Gesamtkonzentration gemessenen Relaxationszeiten angegeben. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 25°C ausgeführt.

Die bei den meisten Nickelmalonaten, insbesondere bei höheren Konzentrationen gefundene kürzere Relaxationszeit τ_1 konnte bei keinem der untersuchten Systeme be-

obachtet werden, da sie in allen Fällen bereits unter der zeitlichen Auflösungsgrenze der Apparatur (ca. 1 μ sec) lag.

Tabelle 3

Relaxationszeiten τ (in μ sec) verschiedener substituierter Kobalt-Malonate als Funktion der Bruttokonzentration (in Mol/l) bei 25°C.

	Äthyl- malonat	Diäthyl- malonat	Benzyl- malonat	i-propyl- malonat	Dihydroxy- malonat
R ₁	H	C ₂ H ₅	H	H	OH
R ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			OH
K	$2,75 \cdot 10^3$	$1,43 \cdot 10^3$	$1,65 \cdot 10^3$	$2,45 \cdot 10^3$	$1,58 \cdot 10^3$

c	Relaxationszeit τ				
0,08	$4,7 \pm 0,6$	$3,9 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,3$
0,04	$5,0 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,9$
0,02	$5,7 \pm 0,5$	$5,2 \pm 0,5$	$6,6 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,6$
0,01	$6,9 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,5$	$8,0 \pm 0,8$	$6,3 \pm 0,4$	$6,6 \pm 0,6$
0,005	$8,6 \pm 1,0$	$7,0 \pm 0,6$	$8,9 \pm 0,8$	$7,7 \pm 1,0$	$7,6 \pm 0,6$
0,0025	-	$9,0 \pm 1,0$	$9,9 \pm 0,9$	-	$10,2 \pm 0,8$

K = Gleichgewichtskonstante bei unendlicher Verdünnung.
Mit R₁ und R₂ wurden die verschiedenen Substituenten entsprechend der folgenden Abb. 26 des Kobaltmalonats bezeichnet.

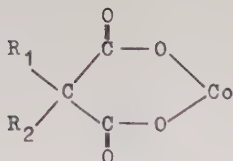


Abb. 26:

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten sind die in der Tab. 1 angegebenen Relaxationszeiten in den Abb. 27 bis 31 als Funktion von $(c_{Co} + c_L)(f_{\pm})^2$ aufgetragen (f = mittlerer Aktivitätskoeffizient). Die Aktivitätskoeffizienten wurden nach der von Davies²⁸ angegebenen Näherungsgleichung berechnet:

$$-\log f_1 = 1/2 z_1^2 \left(\frac{J}{1+J} - 0,2 J \right). \quad (42)$$

Die Ionenstärke J ergibt sich aus der Beziehung

$$J = 1/2 \sum c_i z_i^2. \quad (43)$$

Hierbei bedeuten c_i die Konzentration der Ionenart i und z_i ihre Ladung.

Für die weitere Auswertung wird die Annahme gemacht, daß der Schritt 0 in Gleichung (41) schnell gegenüber den Reaktionen I und II ist, so daß für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ein Zweistufenmechanismus angenommen werden kann. Die Berechnung des Zusammenhangs zwischen den Relaxationszeiten und den Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach einer von Castellan angegebenen Methode²⁹: Nimmt man an, daß das Gleichgewicht I erheb-

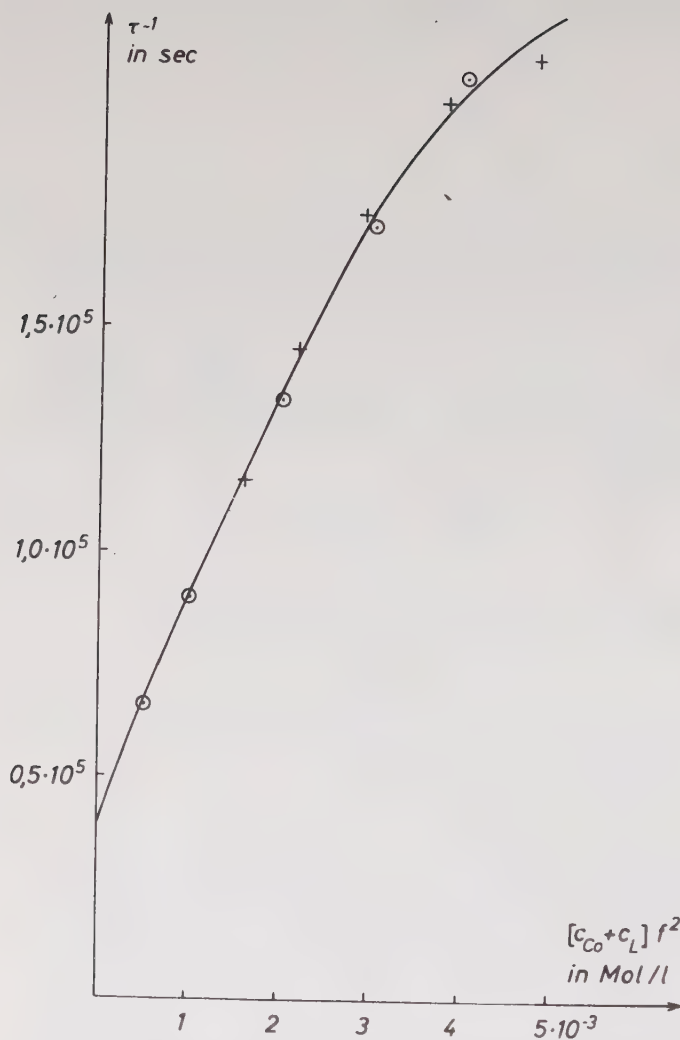


Abb. 27: Relaxationszeiten von Kobaltäthylmalonat

x = gemessene Punkte

o = berechnete Punkte

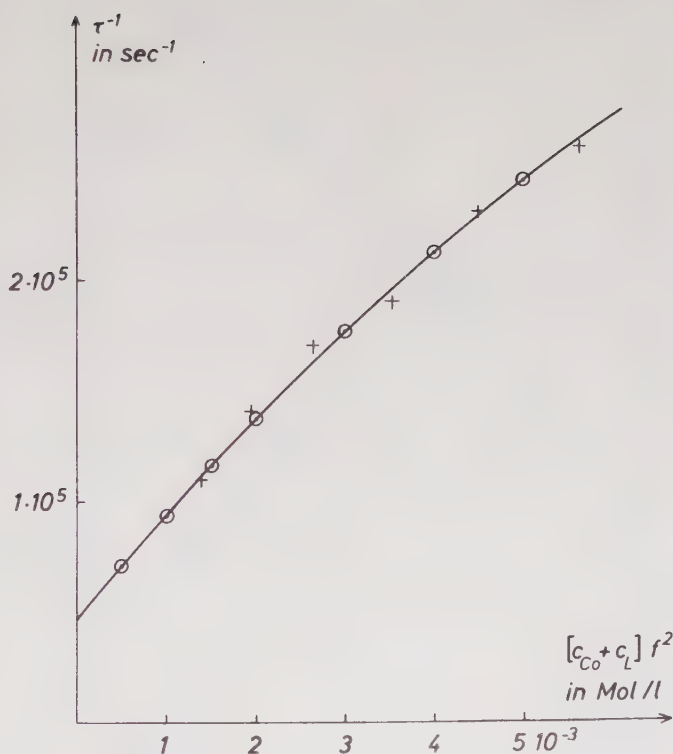


Abb. 28: Relaxationszeiten von Kobaltdiäthylmalonat

x = gemessene Punkte

o = berechnete Punkte

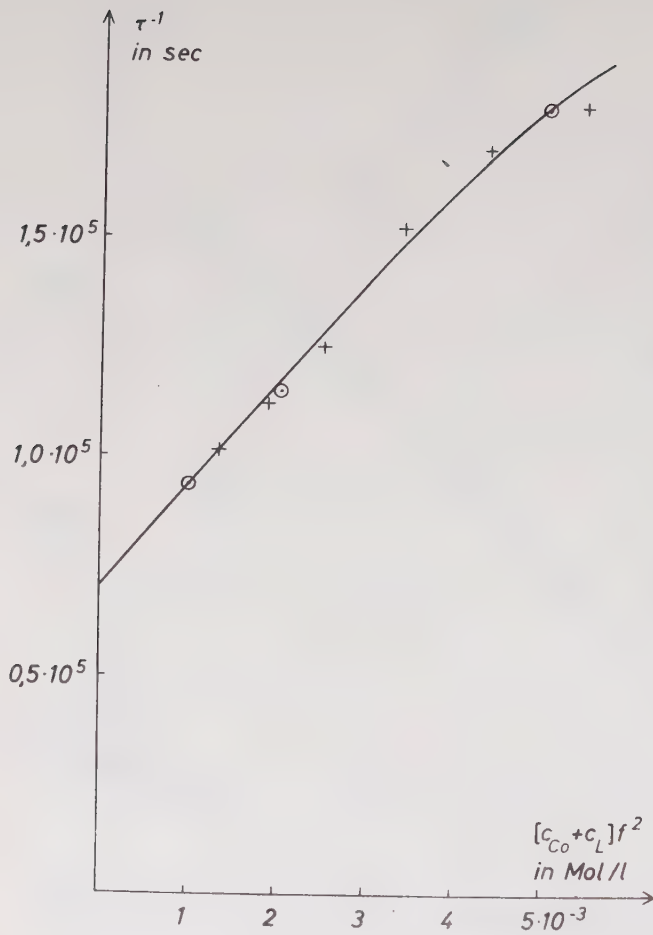


Abb. 29: Relaxationszeiten von Kobaltbenzylmalonat

x = gemessene Punkte, o = berechnete Punkte

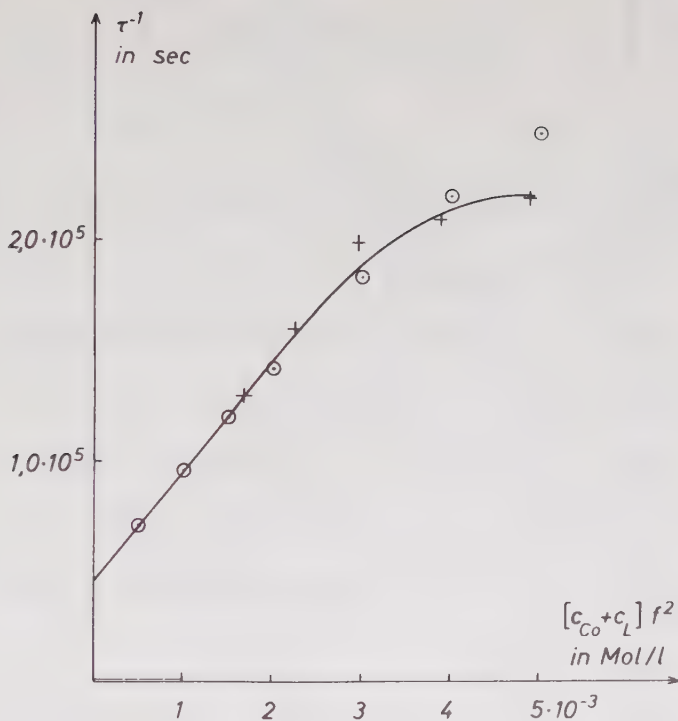


Abb. 30: Relaxationszeiten von Kobalt-i-propyl-malonat

x = gemessene Punkte

o = berechnete Punkte

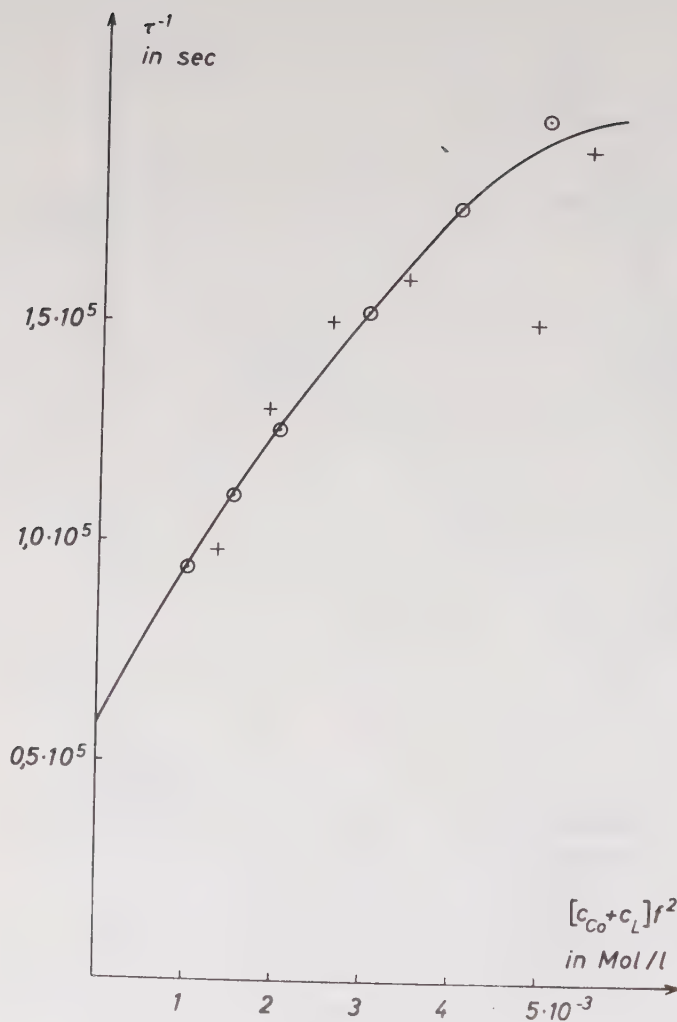


Abb. 31: Relaxationszeiten von Kobaltdihydroxymalonat

x = gemessene Punkte

o = berechnete Punkte

lich rascher eingestellt ist, als das Gleichgewicht II, so ergeben sich folgende Eigenwerte:

$$\tau_1^{-1} = \frac{K_0 c}{1 + K_0 c} k_1 + k_{-1} \quad (44)$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{K_0 K_1 c}{1 + K_0 (1 + K_1) c} k_2 + k_{-2} \quad (45)$$

mit $c = (c_{Co} + c_L) f_{\frac{1}{2}}^2$.

Aus Gleichung (45) können dann die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_{-2} berechnet werden. Dieses Vorgehen erscheint gerechtfertigt, da bei Messungen an analogen substituierten Nickelmalonaten zunächst ohne einschränkende Annahmen, für den allgemeinen Fall, daß Stufe I und II vergleichbar rasch eingestellt sind, alle Geschwindigkeitskonstanten unter Berücksichtigung beider Relaxationszeiten berechnet wurden. Durch Vergleich dieser Werte mit nach Gleichung (45) unter Vernachlässigung der kurzen Relaxationszeit berechneten Geschwindigkeitskonstanten wurde gezeigt, daß k_2 und k_{-2} tatsächlich innerhalb nicht zu großer Fehlergrenzen auf diese Weise bestimmt werden können. Dies wurde als Beweis interpretiert, daß die lange Relaxationszeit tatsächlich dem Ringschluß zuzuordnen ist .

Bei der Auswertung der Auftragung τ^{-1} als Funktion von c muß berücksichtigt werden, daß die Gleichung (45) wegen des Gliedes $K_0(1 + K_1)c$ im Nenner nicht exakt einer Geradengleichung gehorcht. Es ist jedoch möglich, die-

se Abweichung vom linearen Verhalten rechnerisch zu erfassen und damit die Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen : Wird das zusätzlich auftretende Glied im Nenner mit αc bezeichnet, so erhält man im Unterschied zur reinen Geradengleichung $\tau^{-1} = mc + k_{-2}$ die Gleichung

$$\tau^{-1} = \frac{mc}{(1 + \alpha c)} + k_{-2}. \quad (46)$$

Während sich k_{-2} direkt als Ordinatenabschnitt ergibt, können α und m aus je zwei Kurvenpunkten $P_1 = (\tau^{-1}(c_1), c_1)$ und $P_2 = (\tau^{-1}(c_2), c_2)$ berechnet werden:

$$\tau^{-1}(c_1) = \frac{mc_1}{1 + \alpha c_1} + k_{-2} \quad (47,1)$$

$$\tau^{-1}(c_2) = \frac{mc_2}{1 + \alpha c_2} + k_{-2} \quad (47,2)$$

Daraus erhält man dann:

$$K_0(1 + K_1) = \frac{(\tau^{-1}(c_1) - k_{-2})c_2 - (\tau^{-1}(c_2) - k_{-2})c_1}{(\tau^{-1}(c_2) - \tau^{-1}(c_1)) c_1 c_2} \quad (48)$$

und

$$K_0 K_1 k_2 = m = \frac{(\tau^{-1}(c_1) - k_{-2})(1 + \alpha \cdot c_1)}{c_1} \quad (49)$$

In Tab. 4 sind die auf diese Weise bestimmten Werte für k_{-2} , $K_0 K_1 k_2$ und $K_0(1 + K_1)$ angegeben. Die Genauigkeit dieser Werte hängt davon ab, ob die Kurve richtig durch die Meßpunkte gezeichnet wurde, was besonders in Fällen wo kein genau linearer Zusammenhang besteht, problema-

tisch ist. Es wurden daher zur Kontrolle aus k_{-2} , α und m der durch Gleichung (46) gegebene theoretische Kurvenverlauf berechnet und in die graphische Darstellungen eingezeichnet.

Tab. 4: Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Kobaltkomplexe

	Äthylmalonat	Diäthylmalonat	Benzylmalonat	i-propylmalonat	Dihydroxymalonat
k_{-2} in sec^{-1}	$4,0 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^4$	$7,1 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^4$
$K_0(1+K_1)$ in l/mol	75	-	-	-	80
$K_0 K_1 k_2$ in $\text{l mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$5,4 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^7$	$5,3 \cdot 10^7$	$3,9 \cdot 10^7$
k_2 in sec^{-1}	$8,2 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^5$

Da man aus Gleichung (45) nicht direkt k_2 , sondern $K_0 K_1 k_2$ erhält, müssen zur Bestimmung von k_2 die Gleichgewichtskonstanten K_0 und K_1 bekannt sein.

K_0 kann nach folgender, von Fuoss³⁰ angegebener Gleichung abgeschätzt werden:

$$K_0 = \frac{4 \pi N_L a^3}{3000} \exp. \left\{ \frac{|z_1 \cdot z_2| e^2}{\epsilon k T a} \right\} \quad (50)$$

Hierbei bedeuten N_L die Loschmidtsche Zahl, z_1 und z_2 die Ladungen der Ionen und a den Abstandsparameter. Unter Annahme eines 2-2 wertigen Elektrolyten erhält man mit a etwa 5 Å für die Assoziationskonstante $K_0 \approx 60$ l/mol.

Zur Abschätzung von $K_1 = k_1/k_{-1}$ können Messungen an einzähnigen Liganden (z.B. Glutarat) verwendet werden, da k_1 gleich bleibt (Wasseraustritt) und k_{-1} ebenfalls weitgehend unabhängig von der Art des Liganden ist. Da kinetische Messungen an Co-Glutarat nicht vorliegen, wird von den Geschwindigkeitskonstanten des Ni-Glutarats ausgegangen. Die Extrapolation zu den Geschwindigkeitskonstanten von Co-Glutarat erfolgt mit Hilfe des Verhältnisses der entsprechenden Konstanten der Pyridinkomplexe von Ni^{2+} und Co^{2+} , die aus den Gleichgewichtskonstanten³¹ und den Werten von k_1 für den Wasseraustritt (Co^{2+} : $k_1 = 1,13 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$, Ni^{2+} : $k_1 = 2,7 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ ³²) berechnet werden können. Man erhält dann $k_{-1} \approx 1 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ und $K_1 \approx 1,1$ l/mol. Die aus den auf diese Weise abgeschätzten Gleichgewichtskonstanten K_0 und K_1 berechneten k_2 -Werte sind in Tab. 4 aufgeführt.

Die Abweichung vom linearen Verhalten war in dem untersuchten Konzentrationsbereich zu gering, als dass aus der Krümmung der Kurven eine zuverlässige Information über $\alpha = K_0(1 + K_1)$ hätte gewonnen werden können, da-

her wurde K_1 nicht aus den α -Werten, sondern in der beschriebenen Weise bestimmt. Die Genauigkeit der Werte von $m = K_0 K_1 k_2$ wird dadurch jedoch nicht berührt, weil m im Falle kleiner Krümmung um so besser aus der Steigung der Kurve gewonnen werden kann.

Es zeigte sich, dass ähnlich wie bei den entsprechenden Nickelkomplexen³, die k_2 -Werte in den Fällen, wo Alkylgruppen als Substituenden auftreten, weitgehend unabhängig von der Art des Substituenden sind.

VIII. Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird ein Überblick über die Grundlagen der Relaxationsverfahren zur Untersuchung der Kinetik schneller Reaktionen gegeben. Dabei wird besonders auf die Störung des chemischen Gleichgewichts durch Druckänderungen eingegangen. Anschliessend wird eine Apparatur zur Untersuchung von chemischen Relaxationsvorgängen im Mikrosekundenbereich beschrieben; Das Gleichgewicht des zu untersuchenden Systems wird durch einen Druckimpuls mit einer Anstiegszeit von ca. $1\mu\text{sek.}$ und einer Dauer von $20\mu\text{sek.}$ gestört. Anschliessend wird der zeitliche Verlauf der Einstellung des neuen Gleichgewichts durch Messung der Leitfähigkeit mittels einer Hochfrequenzmessbrücke verfolgt. Es wird ausserdem ein Verfahren zur elektronischen Auswertung von Relaxationskurven mit Hilfe einer Analogrechenschaltung beschrieben.

Mit dieser Apparatur wurden Relaxationsmessungen an den Kobaltsalzen verschiedener substituierter Malonsäuren durchgeführt. Es wurden untersucht: Kobaltäthylmalonat, Kobaltdiäthylmalonat, Kobaltisopropylmalonat, Kobaltbenzylmalonat und Kobaltdihydroxymalonat.

Literaturverzeichnis

- 1.) M. Eigen und L. De Maeyer, in Technique of Organic Chemistry VIII/II. Herausgeber A. Weissberger, Interscience Publishers New York-London 1963.
- 2.) H. Strehlow und M. Becker, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 457 (1959).
- 3.) U. Nickel, Diss. Erlangen 1969.
- 4.) A. Jost, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1057 (1966)
- 5.) G. Platz, Diplomarbeit Erlangen 1968.
- 6.) W. Eisenmenger, Acustica 12, 185 (1962).
- 7.) H. Hoffmann und K. Pauli, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1052 (1966).
- 8.) M. Eigen und K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 93 (1962).
- 9.) K. Tamm in Handbuch der Physik XI/I, Herausgeber S. Flügge, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961.
- 10.) L. De Maeyer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 65 (1960).
- 11.) H. Hoffmann, J. Stuehr und E. Yaeger, Ultrasonics Research Laboratory, Western Reserve University Cleveland Ohio, Technical Report 27.
- 12.) J. I. Frenkel, Kinetische Theorie der Flüssigkeiten, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1957.
- 13.) S. Erk, in Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik IV/4, Akad. Verlagsges. m.b.H. Leipzig, 1932.
- 14.) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967.
- 15.) H. Neumeister, Diplomarbeit Erlangen 1968.
- 16.) W. J. Smirnow, Lehrgang der Mathematik Teil II, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961.

- 17.) W. Macke, Mechanik der Teilchen, Systeme und Kontinua, Akad. Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.G., Leipzig 1964.
- 18.) Landau-Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik VI, Hydrodynamik, Akademie Verlag Berlin 1966.
- 19.) M. Pollermann, Bauelemente der physikalischen Technik, Springer Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.
- 20.) W. Macke, Wellen. Akad. Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.G. Leipzig 1962.
- 21.) Landolt-Börnstein, Neue Serie II/5 Molekularakustik, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967.
- 22.) W. Eisenmenger, Acustica 14, 187 (1964).
- 23.) G. Doetsch, Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation, R. Oldenbourg München 1961.
- 24.) Pestel-Kollmann, Grundlagen der Regelungstechnik, Vieweg und Sohn, Braunschweig 1968.
- 25.) Giloi-Lauber, Analogrechnen, Springer Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg.
- 26.) U. Nickel, H. Hoffmann und W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 526 (1968).
- 27.) W. Fugmann, Staatsexamensarbeit, Erlangen 1971.
- 28.) C. Davies, Journal chem. soc. (London) 2093 (1938).
- 29.) G. W. Castellan, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 899 (1963).
- 30.) R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5059 (1958).
- 31.) L. G. Sillén, Stability Constants of Metal-ion Complexes, London: The Chemical Society, 1964.
- 32.) T. J. Swift und R. E. Connick, J. Chem. Phys. 32, 307 (1962).

Lebenslauf

Am 11. 9. 1936 wurde ich, Karlheinz Pauli, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Josef Pauli und seiner Ehefrau Hedwig, geborene Merker, in Nürnberg geboren.

Nach der Volksschulzeit 1942 in Nürnberg und 1943 - 1947 in Rupprechtstegen besuchte ich bis Sommer 1948 das Realgymnasium in Vorra und anschließend das Realgymnasium in Nürnberg, wo ich im Sommer 1957 das Reifezeugnis erhielt. Im November des gleichen Jahres begann ich an der Universität Erlangen-Nürnberg mit dem Studium der Physik und erhielt dort im Dezember 1966 das Diplom. Meine Diplomarbeit, "Eine Druckwellenapparatur zur Messung von Relaxationsvorgängen in Lösungen im Mikrosekundenbereich" führte ich am Institut für Physikalische Chemie bei Herrn Professor Dr. W. Jaenicke aus. Seit Oktober 1967 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg angestellt.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990